Chemische Studien

über die

Bitterstoffe des Hopfens.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

GEORG BARTH

aus Lauf bei Nürnberg.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1900.

Chemische Studien

über die

Bitterstoffe des Hopfens.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

GEORG BARTH

aus Lauf bei Nürnberg.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. *A. Michaelis.*

Sonderabdruck

aus der »Zeitschrift für das gesammte Brauwesen« 1900.

Meinen lieben Eltern

in aufrichtiger Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule München auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *C. J. Lintner* ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen für die mir dabei gütigst erteilten Ratschläge sowie für die überaus grofse Liebenswürdigkeit, mit der er meine Arbeiten im Laboratorium leitete.

Der Verfasser.

Einleitung.

Wiewohl die Literatur über die chemischen Bestandteile des Hopfens eine aufserordentlich umfangreiche ist, sind doch unsere Kenntnisse hierüber nur verhältnismäfsig geringe.

Greshoff[1]) unternahm es zum erstenmale, die vorhandenen Daten zusammenzustellen, wobei er sich an eine im Jahre 1859 erfolgte Publikation von Kopp[2]), wenigstens für die älteste Literatur, hielt.

Der ältesten Untersuchungen von Planche, C. A. Hofmann, Ives etc. sei hier nur der Vollständigkeit halber Erwähnung gethan.

Die meisten Forscher befafsten sich mit fast allen Bestandteilen des Hopfens, und nur einige wenige beschränkten sich auf das Studium einzelner derselben.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich ausschliefslich mit den Bitterstoffen, welche in dem Lupulin, oder Hopfenmehl (s. u.) enthalten sind.

Es möge daher zunächst über die Arbeiten, welche sich auf diesen Gegenstand beziehen, hier übersichtlich berichtet werden.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Jena 1887

[2]) Répertoire de Chimie appliquée, Tome II, 1860.

Ives[1]) gab zuerst an, dafs »Lupulin« einen alkohol- und wasserlöslichen Bitterstoff enthält.

Pelletan[2]), Payen und Chevalier stellten denselben dar durch Behandlung des wässerigen Hopfenextraktes mit Kalk und Alkohol, Verdunsten des Alkohols, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Eindampfen und Extraktion mit Ather.

Die wässerige Lösung dieses Bitterstoffes, eines gelblich weifsen Körpers, der in warmem Wasser leichter löslich ist, als in kaltem, besitzt neutrale Reaktion und wird von Säuren und Alkalien nicht zersetzt.

Auch in Doebereiners[3]) deutschem Apothekerbuch findet sich eine ähnliche Vorschrift zur Darstellung des Bitterstoffes aus dem wässerigen Auszuge, wobei auch erwähnt wird, dafs sich dieser Körper in 5 Teilen kochenden Wassers, leichter in Alkohol und fast gar nicht in Äther löse.

In der Hitze soll der Bitterstoff zerstört werden, ohne Bildung ammoniakalischer Produkte.

Personne[4]) glaubte einen Bitterstoff gefunden zu haben, der unter die Alkaloide zu rechnen wäre (Fällung mit Gerbsäure, Jodjodkalium etc.). Die Reindarstellung gelang ihm aber nicht.

J. C. Leuchs[5]) machte verschiedene Versuche über die Entbitterung von Hopfenauszügen durch Behandeln von wässerigen Lösungen des Bitterstoffes

[1]) American Journal of Science de Siliman II, 1820, S. 302.
[2]) Journal de Pharmacie, Tome 8, S. 209.
[3]) Deutsches Apothekerbuch III, 1847, S. 636.
[4]) Comptes Rendus. Paris 1854, S. 309.
[5]) Journal für praktische Chemie, Bd. 101, 1867, S. 137.

mit frisch geglühter Holzkohle, Mandelmilch und Mandelkleie.

Beim Versetzen von Hopfenabkochungen mit Essigsäure, Weinsäure, Citronensaft, schwefliger Säure, Aldehyd und Ameisensäure trat vollständige Entbitterung ein.

Das Gleiche war der Fall beim längeren Stehen eines Hopfenabsudes an der Luft bei 10—15° R.

Vlaanderen[1]) suchte das Harz durch Extraktion des Lupulins mit Weingeist zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke fällte er die alkoholische Extraktlösung wiederholt mit Wasser, löste das abgeschiedene Harz wieder in Alkohol und wiederholte die Fällung mit Wasser.

Auf diese Weise glaubt er, auch das Hopfenöl entfernt zu haben.

Das zuletzt erhaltene Harz war dunkelbraun, geschmacklos, fast aschenfrei, löslich in Alkohol und in Äther.

Es besafs die Zusammensetzung $C_{54}H_{35}O_{11}$ + 1 bis 6 HO (C=6), d. h. $C_{54}H_{70}O_{11}$ + 1 bis 6 H_2O und zwar um so mehr Wasser, je öfter die Fällung mit Wasser vorgenommen wurde. Auch einige Kupferverbindungen stellte er von den so gewonnenen Harzen dar, nämlich $C_{54}H_{35}O_{11}CuO$; $C_{54}H_{35}O_{11}\,2CuO$; $C_{54}H_{38}O_{14}CuO$.

In ganz anderer Weise verfuhr Lermer[2]) behufs Isolierung des Bitterstoffes.

---

[1]) Scheikundige Verhandelungen en Onderzoekingen van G. J. Mulder deil II, Bladz 87, 1858. Referat: Jahresbericht für Chemie 1858, S. 448.

[2]) Dinglers polytechnisches Journal, Bd. 169, 1863, S. 54.

Er extrahiert frischen Hopfen mit Äther und behandelt den daraus erhaltenen Extrakt, um das »Myricin« (Wachs) zu entfernen, mit 90 proz. Alkohol, wobei dieses ungelöst zurückbleibt.

Aus dieser Lösung wird der Alkohol entfernt und der Rückstand mit Äther aufgenommen.

Diese ätherische Lösung wird wiederholt mit starker Kalilauge geschüttelt, wodurch der gröfste Überschufs der nicht krystallisierbaren, harzartigen Körper an die wässerige Kalischicht geht.

Die ätherische Schichte hat durch die Behandlung mit Kali stark alkalische Reaktion angenommen, sie wird nun wiederholt mit Wasser geschüttelt, wodurch das Hopfenbitter in die alkalisch wässerige Schichte geht.

Um aus dieser dann den Bitterstoff zu isolieren, wird dieselbe mit Kupfersulfatlösung gefällt, wodurch ein bläulicher Niederschlag entsteht, der, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend, sich mit geringen Mengen Äther waschen läfst.

In gröfseren Mengen Äther löst er sich auf, ein Zeichen, dafs er kein Kupferoxydhydrat enthält.

Aus dieser Kupferverbindung des Hopfenbitterstoffes, welche übrigens beim Trocknen rasch ihre schöne blaue Farbe verliert, isolierte Lermer durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung den Hopfenbitterstoff.

Beim Eindunsten dieser Lösung im CO_2-Strome resultiert ein bräunlich gefärbtes, syrupartiges Residuum, in welchem sich nach 12 bis 24 Stunden an verschiedenen Punkten strahlenförmig Krystalle auszusondern beginnen, die immer mehr zunehmen,

bis endlich der ganze Rückstand völlig krystallinisch erstarrt.

Immerhin sind ihm noch gewisse braune Harze beigemengt, deren Entfernung mit grofsen Schwierigkeiten verbunden ist.

Es giebt eben nur ein Lösungsmittel, welches einigermafsen im stande ist, die braune Mutterlauge zu lösen und die Krystalle ungelöst zurückzulassen: es ist dies Nitrobenzol.

Durch geeignete Behandlung damit erhielt Lermer schliefslich weifse, glänzende Krystalle, die bereits innerhalb 12 Stunden sich zu verändern begannen und in eine harzige, amorphe, gelbe Masse übergingen.

In reinem Zustande soll sich der von Lermer als »Hopfenbittersäure« bezeichnete Bitterstoff durch sein grofses Krystallisationsvermögen auszeichnen.

Nach Lermers Darstellung bildet der Körper äufserst spröde, bei leiser Pression zerfallende, stark glasglänzende Krystalle — rhombische Prismen, — die in Wasser derart unlöslich sind, dafs sie, auf die Zunge gebracht, auch beim Zerdrücken keinen bitteren Geschmack zeigen.

Deutlich tritt dieser nur hervor, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung dieses Körpers auf die Zunge bringt.

In Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, und ähnlichen Lösungsmitteln ist der krystallisierte Hopfenbitterstoff äufserst leicht löslich.

Lermer versuchte auch noch aus der Zusammensetzung der Kupferverbindung die Elementarformel zu ermitteln.

Aus den analytischen Daten schlofs er für das Kupfersalz auf die Formel $CuO\,C_{32}H_{25}O_7$ (C = 6) und hieraus auf eine gewisse Beziehung zu anderen Bitterstoffen, wie Absynthiin und Jalapinolsäure.

Aufserdem erwähnt Lermer noch einige weitere, von ihm im Hopfen gefundene Körper, von denen einer in verfilzten, atlasglänzenden Nadeln krystallisiert, die über 110° C. schmelzen.

Etti[1]) erwähnt in seiner Arbeit über die Hopfengerbsäure am Schlusse auch das Hopfenbitter, welches er in folgender Weise darstellte:

Man extrahiert Hopfen mit Äther, wodurch ätherisches Öl, Chlorophyll, ein krystallinisches, weifses und ein amorphes, braunes Harz in Lösung gehen.

Das weifse Harz bleibt allein ungelöst zurück, wenn der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit Alkohol aufgenommen wird. (Es ist dies das Myricin Lermers, ein Wachs.)

Das in alkoholischer Lösung befindliche Harz wird von dem ihm anhängenden Bitterstoffe durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung getrennt.

Aus der trüben, auch durch Filtration nicht zu klärenden Flüssigkeit scheidet sich das Harz ab, während der Bitterstoff in der wässerigen Lösung bleibt.

Wird letztere im Vakuum über konz. Schwefelsäure eingedunstet, so hinterbleiben wohlausgebildete, farblose Krystalle; wird dieselbe dagegen auf dem Wasserbade abgedampft, so bilden sich in der extraktähnlichen Masse nur wenig Krystalle.

[1]) Dinglers polyt. Journal, Bd. 228, 1878, S. 354; auch Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen, 1878, S. 293.

Die Krystalle sowohl, als der im Wasserbade hinterbleibende Syrup sind von stark bitterem Geschmack, in Wasser sind sie, namentlich beim Erwärmen, klar löslich.

Wenn man das ausgefällte Harz wiederholt in Wasser löst und wieder ausfällt, kann man nach Etti Bitterstoff und Harz so vollständig trennen, dafs das Harz nicht mehr bitter schmeckt.

Aufserdem unterscheidet Etti noch zwischen dem braunen, amorphen Harze und dem eigentlichen Bitterstoffe, welche zwei grundverschiedene Substanzen sein sollen.

Issleib[1]) wiederholte diese Versuche der Ausfällung des Harzes mit Wasser aus alkoholischer Lösung, gelangte aber hierbei zu anderen Resultaten.

Er weist zum erstenmale auf die grofsen Widersprüche hin, die sich über die Eigenschaften des Hopfenbitters in der Literatur finden.

Er benützte die Eigenschaft der Knochenkohle, gewisse Bitterstoffe zurückzuhalten, zur Darstellung des Hopfenbitters aus wässerigen Hopfen-, resp. Lupulinabkochungen.

Auch macht derselbe einige Angaben über Eigenschaften und Verhalten des Bitterstoffes gegenüber Reagentien.

Nach den Elementaranalysen käme diesem Hopfenbitter die Formel $C_{29}H_{46}O_{10}$ zu, was speziell aus einigen Spaltungsprodukten desselben mittels verdünnter Schwefelsäure — in Lupulieretin $C_{10}H_{16}O_4$ und Lupulinsäure $C_{48}H_{82}O_{19}$ — hervorgehen soll.

---

[1]) Archiv der Pharmacie, Bd. 216, 1880, S. 345—363.

Aufserdem führt Issleib noch die Analysen eines lupulinsauren Baryts, sowie einiger anderer, harzartiger Verbindungen an.

Ott[1]) bestätigte im wesentlichen Lermers Angaben über seine Hopfenbittersäure und konstatiert nur ein abweichendes Verhalten des in Äther löslichen Kupfersalzes, das nach Lermer mit Schwefelwasserstoff nicht zersetzbar ist, während Ott dasselbe mit Leichtigkeit damit zerlegen konnte.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Darstellung der Hopfenbestandteile bedeutete Bungeners[2]) Untersuchung über die Hopfenbittersäure.

Er gewann bei der Extraktion des Lupulins mit Petroläther eine Substanz von grofsem Krystallisationsvermögen, die in fast allen Lösungsmitteln aufserordentlich leicht löslich, in Wasser dagegen absolut unlöslich war.

Ihre alkoholische Lösung besafs intensiv bitteren Geschmack.

Sie schmilzt bei 92—93° C. und besitzt nach seinen Untersuchungen die einfache Formel $C_{25} H_{35} O_4$, welche aber wegen der unpaaren Anzahl der Wasserstoffatome zu verdoppeln wäre.

Nach seinen Angaben besitzt die Substanz die Natur eines Aldehyds und einer schwachen Säure; es wäre vielleicht nicht unwahrscheinlich, dafs sie ein Kondensationsprodukt ist, welches 5 Gruppen der Amylreihe enthält; bei der Oxydation soll dieselbe Valeriansäure liefern, doch bleibt Bungener

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1880, S. 201.

[2]) Bulletin de la Société Chimique de Paris, Bd. 45, 1886, S. 487—496; auch Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884, S. 93.

den Beweis hierfür durch experimentelle Belege schuldig.

Greshoff[1]) prüfte die Angaben Bungeners, konnte aber bei der Extraktion von Lupulin mit Petroläther keine krystallisierenden Extrakte erhalten.

Er faſste dagegen den Bitterstoff als Alkaloid auf und wandte daher die verschiedenen Verfahren zur Isolierung von Alkaloiden (Stas-Otto; Dragendorff etc.) an, wodurch es ihm aber nicht gelang, den Bitterstoff in krystallisiertem Zustande zu isolieren.

Hayduck[2]), welcher den Hopfen mit Äther extrahierte, isolierte aus demselben 3 leicht unterscheidbare Harze, 2 bittere und ein geschmackloses.

Die ersteren bezeichnete er als α- und β-, das letztere als γ-Harz.

Sowohl aus dem α-, als auch aus dem β-Harze scheiden sich unter günstigen Bedingungen mikroskopisch kleine Krystalle ab, welche offenbar zu den Harzen in Beziehung stehen, derart, daſs, wie Hayduck annimmt, die Harze aus den krystallisierenden Substanzen, eben den erwähnten bitteren Stoffen von saurem Charakter, entstanden sind, während das geschmacklose γ-Harz möglicherweise dem Hopfenöl seine Entstehung verdankt.

Die krystallisierenden Substanzen hat man als Hopfenbittersäuren und nach ihrem Vorkommen in den Hayduckschen Harzen als α- und β-Hopfenbittersäure bezeichnet.

Lintner und A. Bungener[3]) stellten später das α-Harz nach der von Hayduck angegebenen

[1]) Inaug.-Dissert. Jena 1887, S. 36.

[2]) Wochenschrift für Brauerei 1888, S. 937 ff.

[3]) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1891, S. 357.

Methode dar und isolierten aus demselben durch wiederholte Fällung und Zersetzung ihrer Bleiverbindung die krystallisierende α-Säure.

Auch diese aus dem α-Harze gewonnene Substanz besafs in alkoholischer Lösung stark bitteren Geschmack und saure Reaktion.

In ihrer Zusammensetzung und Löslichkeit unterscheidet sie sich wesentlich von dem von H. Bungener dargestelltem Bitterstoffe.

Besonders deutlich tritt die Verschiedenheit derselben bei Betrachtung der Krystallform hervor.

Die α-Säure krystallisiert in Form von kleinen Rhomboederchen, die β-Säure (H. Bungenersche) dagegen in Form von langen, derben Prismen, oder feinen verfilzten Nadeln.

Seyffert[1]) beschäftigt sich weiterhin mit den Hopfenharzen und modifiziert die von Hayduck angegebene Darstellungsmethode etwas.

Er macht einige Mitteilungen über die Ätherkupferreaktion der α-Säure, die er mit Hilfe von eiskaltem Petroleum ganz rein erhalten hat.

Auch für die β-Säure (Krystalle aus β-Harz) schlägt er dieses Lösungsmittel vor.

Aufserdem erwähnt Seyffert noch Krystalle, welche er aus dem γ-Harz erhalten hat, über deren Natur er aber keinerlei eingehende Mitteilung macht.

In weiterer Verfolgung dieser Studien veröffentlicht er mit v. Antropoff[2]) eine weitere, verbesserte Methode zur Darstellung der β-Hopfenbittersäure, wobei er den Ausschlufs von Luft (Arbeiten

[1]) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1892, No. 4, 5, 6.
[2]) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1896, No. 1 u. 2.

im Kohlensäurestrome) und die Umgehung von hohen Temperaturen für besonders beachtenswert hält.

Sowohl die nach seinem, als auch von ihm nach Bungeners Verfahren erhaltenen Präparate zeigten alle unscharfen Schmelzpunkt, der von dem Bungeners (92—93°) wesentlich verschieden war.

Auch die Verschiedenheit in den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalten liefs vermuten, dafs diese Forscher unreine Substanz in Händen hatten.

Nach ihrer Ansicht ist die Lermersche Bittersäure mit der α-Säure nicht identisch; der von ihnen als γ-Säure bezeichnete Körper besitzt zwar schwach saure Eigenschaften, gehört aber allem Anscheine nach in eine ganz andere Klasse von Körpern.

Die Hopfenharze sind nach ihrer Ansicht in fortschreitender Zersetzung begriffene Stoffgemenge.

Überblicken wir nun das Ergebnis der aufgeführten Untersuchungen, so nehmen wir wahr, dafs dasselbe mehrfache Widersprüche aufweist; vor allem herrscht völlige Unklarheit über die chemische Natur der Bitterstoffe, ja selbst über die Elementarzusammensetzung und Molekulargröfse der krystallisierten Bittersäuren ist nichts Sicheres bekannt.

Nur so viel ist als erwiesen anzusehen, dafs es zwei krystallisierende Bitterstoffe gibt von schwach saurem Charakter, ferner dafs im Hopfen wenigstens drei Harze enthalten sind, zwei bittere und ein geschmackloses.

Grofse Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme, dafs die bitteren Harze in naher Beziehung zu den krystallisierenden Bittersäuren stehen, welche man vorläufig als α- und β-Säure unterscheiden kann.

Die von H. Bungener untersuchte Säure ist die β-Säure.

Die sorgfältigen Untersuchungen H. Bungeners lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs die Elementarzusammensetzung, welche er für dieselbe erhielt, richtig ist.

α- und β-Säure sind unzweifelhaft verschieden zusammengesetzt.

Es geht dies aus der Untersuchung von Lintner und A. Bungener, sowie aus denen von H. Bungener, Seyffert und v. Antropoff hervor.

Auch darüber dürfte kein Zweifel bestehen, dafs die Säure, welche Lermer in Händen hatte, mit der von H. Bungener und Seyffert als β-Säure bezeichneten identisch ist.

Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziele, die chemische Formel dieser Säuren festzustellen und womöglich das Dunkel zu lichten, welches über der chemischen Natur dieser interessanten Stoffe liegt.

Leider wurde dieses Ziel trotz des grofsen Aufwandes an Mühe und Zeit, welche auf die Untersuchung verwendet wurden, nicht in dem wünschenswerten Mafse erreicht. —

Das Lupulin oder Hopfenmehl besteht aus kleinen organisierten Körnchen, den Lupulinkörnern.

Diese gehören zu den Haargebilden der Hopfenzapfen, deren Holzner[1]) drei unterscheidet:

1. einfache Haare,
2. Köpfchendrüsen und
3. Drüsenschuppen.

Letztere bilden das Hopfenmehl.

[1]) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1877, S. 267; 1892, S. 337; 1893, S. 103; 1899, S. 87.

Unter dem Mikroskope erscheinen sie als vielzellige, schildförmige Schuppen, becherförmig, oder konisch vertieft und zwar sehen sie aus wie zwei mit der Grundfläche aufeinander gesetzte Kegel.

Bei der Entwicklung der Drüse sammelt sich in der Vertiefung der Schuppe ein Sekret, wobei die Cuticula der Oberseite sich ablöst und die zarte, gelblich gefärbte Haube den oberen Kegel bildet.

Durch die Zunahme der Sekretmasse werden die Drüsen gewöhnlich längs der Berührungsfläche der beiden Kegel aufgesprengt.

Die Drüsenschuppen lösen sich leicht von dem Stiele, mit welchem sie auf ihrer Unterlage sitzen, ab.

So kommt es, dafs bei der Zurichtung des Hopfens für den Handel ein Teil des Lupulins ausfällt.

Unter »Lupulin« wird indessen auch der Inhalt der Hopfendrüse, das Sekret, verstanden.

Auch hat man diese Bezeichnung auf ein unbekanntes Alkaloid des Hopfens angewendet.[1])

Das Sekret der Lupulinkörner stellt nicht etwa einen einheitlichen, chemischen Körper dar, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe.

Unter diesen überwiegen die Bitterstoffe, welche der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung sind.

Da aber auch über die allgemeine, chemische Zusammensetzung des Lupulins wenig bekannt ist, sei hier die Analyse eines käuflichen Materials angeführt, wie es bei der Ausführung der Arbeit verwendet wurde.

[1]) Griefsmayer, Dinglers polyt. Journal 1874, S. 67; Zeitschrift für analyt. Chemie 1880, S. 105.

Lupulin wurde mit Äther vollständig erschöpft, und sodann wurden sowohl der Ätherextrakt, als auch die extrahierten Hüllen näher untersucht.

100 g Lupulin (18,27 % Gesamtasche) gaben im Mittel:

63,93 g ätherlöslichen Extrakt,
36,07 g Lupulinhüllen.

Der ätherlösliche Extrakt verteilt sich auf die einzelnen Bestandteile, wie folgt:

0,18 % Wachs,
11,55 » α-Harz (durch Bleifällung n. Hayduck),
43,31 » β-Harz (durch Titration nach Abzug des α-Harzes),
0,17 » ätherlösliche Asche[1]),
8,72 » sonstige Bestandteile (Fett, Öl, γ-Harz und dergl.).

Die in Äther unlöslichen Bestandteile verteilen sich, wie folgt:

15,31 % in Salzsäure unlösliche Asche,
2,75 » in Salzsäure lösliche Asche,
4,78 » Proteinsubstanzen (N $\times$ 6,25),
2,34 » Pentosane (nach Tollens[2]),
10,89 » stickstofffreie Extrakstoffe, Rohfaser, Gerbstoff etc. (Differenz).

Die ätherischen und petrolätherischen Extrakte erwiesen sich stets als stickstofffrei.

Der Gehalt des Lupulins an Sand ist sehr verschieden; so bewegte sich der SiO_2-Gehalt bei den verwendeten Lupulinproben zwischen 10,91 und 20,24 % SiO_2.

[1]) In der ätherischen Lösung enthaltene Mineralstoffe.
[2]) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1898, S. 413

Auch aus älteren Analysen kann man ersehen, dafs die Zusammensetzung des käuflichen Lupulins sehr wechselnd ist.

So giebt Ives[1]) an:

Gerbstoff 5, Extraktivstoff 10, Bitterstoff 11, Wachs 12, Harz 36, Faserstoff (Lignin) 46 in 120 T. Hopfendrüsen.

Payen[2]), Pelletan[2]) und Chevalier[2]):

Ätherisches Öl 2, Bitterstoff 10,3, Harz 55, Pflanzenfaser 32 in 100 T. Hopfendrüsen.

Aubry[3]):

Ätherischer Extrakt	82,5
durch Ammoniak ausziehbar .	7,5
Lupulinhüllen	6,0
Asche, Sand	4,0.

Alle anderen Analysen, die sich in der Literatur finden, sind nicht brauchbar.

Wimmer[3]) gibt z. B. eine Analyse an, welche in 100 T. Hopfen 111,15 T. der einzelnen Bestandteile enthält. Es mufs dies offenbar auf einem Irrtum beruhen.

Die grofsen Differenzen der einzelnen Analysen dürften wohl darauf zurückzuführen sein, dafs sehr verschiedenartiges Material verwendet wurde. Lupulin, das durch Auspinseln aus der Hopfendolde gewonnen wird, hat einen viel niedrigeren Aschengehalt, als solches, welches als Abfallprodukt bei der Präparation des Hopfens gesammelt wird.

---

[1]) American Journal of Science de Siliman II. 1820, S. 302.

[2]) Journal de Pharmacie. Tome 8 S. 209.

[3]) Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei, Braunschweig 1878, S. 96 und 98.

Experimenteller Teil.

A. Die β-Bittersäure (Lupulinsäure).

Darstellung. Nach einer längeren Reihe von Vorversuchen über die geeignetste Extraktionsmethode (Extraktion in der Wärme, Auskochen etc. des Lupulins mit verschiedenen Lösungsmitteln) und nach einer Prüfung der von Seyffert angegebenen Darstellungsmethode, kehrte man wieder zu der ursprünglichen Methode von H. Bungener zurück, welche allerdings etwas verbessert wurde. Ausgehend von der Erfahrung, dafs die Bittersäure bei höheren Temperaturen leichter in das gelbe Harz übergeht, wurde die Extraktion des Lupulins mit Petroläther vom Siedepunkt 30—40° C. ausgeführt, welcher vorher aus dem käuflichen Petroläther Siedepunkt 30—50° C. durch sorgfältige, fraktionierte Destillation gewonnen wurde. Die Ausbeuten an diesem Extraktionsmittel sind allerdings nicht immer sehr günstig und ziemlichen Schwankungen ausgesetzt. Immerhin sind die Ausbeuten an kryst. Säure so wesentlich günstiger, dafs die Verwendung dieses Lösungsmittels als zweckmäfsig erschien.

Das käufliche Lupulin, oder Hopfenmehl des Handels wird in einem geräumigen Stöpselglase mit dem niedrig siedenden Petroläther zusammengebracht und das Ganze wiederholt gut durchgeschüttelt. Die anfänglich stark braun gefärbte Extraktlösung wird nun von dem am Boden sitzenden Lupulin abgegossen und in einen Destillierkolben filtriert. (Das Filtrieren ist unbedingt erforderlich, da bei der

Destillation sehr leicht Stofsen eintritt, wenn auch nur noch kleine Mengen Lupulin vorhanden sind.) Das Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgt sodann im Vakuum bei einer 30° nicht viel übersteigenden Temperatur des Wasserbades. Die dadurch entstehenden Verluste an Petroläther sind zwar nicht unbedeutend, doch sind dafür die Ausbeuten an Säure wesentlich besser. Zu dem so gewonnenen Extrakte werden sodann die in der gleichen Weise durch kalte Extraktion erhaltenen Auszüge aus zweiter Operation gegeben und die Extraktion so lange fortgesetzt, als die Petroläther-Lösungen noch einigermafsen gefärbt erscheinen. Die ätherischen Auszüge zu sammeln und erst nach Erschöpfung des Lupulins das Abdestillieren des Petroläthers vorzunehmen, ist nicht sehr ratsam, da die Bittersäure gerade in Lösung sehr leicht in das gelbe Harz übergeht. Zu lange soll das Auslaugen des Lupulins nicht fortgesetzt werden, da späterhin die von Hayduck nachgewiesenen γ-Körper in Lösung gehen, welche aus den petrolätherischen Auszügen durch überschüssigen Petroläther in Form von braunen Flocken gefällt werden. Beim Auswaschen der Bittersäure zur Befreiung von der harzigen Mutterlauge fallen dann diese Körper aus und erschweren so die Darstellung der β-Bittersäure. Es sei hier auch erwähnt, dafs durch die Anwesenheit geringer Mengen Wasser im Petroläther, oder im Lupulin die Ausbeute an Säure eine ganz minimale sein kann.

Der nach dem Abdestillieren des Petroläthers erhaltene Extrakt von zähflüssiger, balsamartiger Konsistenz wird nach Zugabe ganz geringer Mengen

Petroläther einige Tage bei niedrigen Temperaturen (am besten Winterkälte) sich selbst überlassen, wobei derselbe zu einem Krystallbrei erstarrt. Sehr wesentlich ist dabei, dafs noch geringe Mengen des Lösungsmittels vorhanden sind, da sonst absolut keine Krystallisation eintritt. (Aus diesem Grunde wohl konnte auch Greshoff[1]) genau nach Bungener arbeitend, keinen krystallisierenden Extrakt erhalten. Derselbe hat jedenfalls vorher alles Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt.) Der oben erwähnte, von Harzmasse durchtränkte Krystallbrei wird an einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe abgenutscht. Die auf der Nutsche nach einiger Zeit zurückbleibenden Krystalle werden mit eiskaltem, niedrig siedendem Petroläther unter Durchkneten so lange gewaschen, bis die Masse fast rein weifs zurückbleibt und bis alle gelben Knoten aus derselben verschwunden sind. Die Mutterlaugen werden im Vakuum, um zu starkes Erhitzen zu vermeiden, eingedampft und der Krystallisation überlassen.

Die auf der Nutsche verbliebene, rohe Säure wird in einem Kölbchen möglichst rasch in einem kochenden Wasserbade geschmolzen und sodann mit dem gleichen Volumen (der geschmolzenen Säure) an Petroläther (Siedepunkt 30—40° C.) versetzt. Die hierdurch rasch abgekühlte und gut durchgemischte Lösung beginnt nach kurzer Zeit schon rein weifse Krystalle abzuscheiden, während die Mutterlauge stark gelbbraun gefärbt erscheint. Diese Krystalle werden wieder abgenutscht und mit möglichst

[1]) l. c. S. 36.

wenig eiskaltem Petroläther gewaschen. Die Mutterlaugen werden durch sofortiges Verdampfen des Lösungsmittels in der bekannten Weise konzentriert und sodann wird durch Einbringen eines Krystalls der Säure die Krystallisation in denselben angeregt.

Die Säure wird indessen selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren in der oben beschriebenen Weise (Schmelzen und Versetzen mit Petroläther) niemals völlig rein erhalten, d. h. es haften ihr stets noch geringe Mengen Wachs an, welche den Schmelzpunkt der Substanz unscharf machen (83—88° C.). Auch Bungener hat dies schon beobachtet; wenigstens spricht er von einem fettartigen Körper, welcher der Bittersäure hartnäckig anhaften soll. Er hat diesen abgeschieden durch Behandlung der rohen Säure mit lauwarmem Äthylalkohol, wobei derselbe in der Kälte in Form von Flocken ausfällt. Da diese Behandlung mit Äthylalkohol bedeutende Verluste zur Folge hat, insofern als einesteils die krystallisierende Substanz in alkoholischer Lösung sehr leicht in das gelbe Harz übergeht und andernteils die Löslichkeit der Bittersäure in Alkohol eine sehr bedeutende ist, so wurde versucht, ein anderes geeigneteres Lösungsmittel zur weiteren Reinigung der rohen Säure in Anwendung zu bringen. Am besten bewährte sich hierfür 90proz. Methylalkohol, worin das Wachs vollkommen unlöslich ist. Die Reinigung der rohen (stets aber mindestens schon einmal aus Petroläther umkrystallisierten) Säure erfolgt dann in folgender Weise: Die am besten zweimal aus Petroläther (Siedepunkt 30—40°) umkrystallisierte Säure wird nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure und Paraffin (zur besseren Entfernung

des Petroläthers) in der drei- bis vierfachen Menge 90 proz. Methylalkohols gelöst (eventuell unter gelindem Erwärmen). Die kalte Lösung zeigt eine Ausscheidung von weifsen Flocken, von denen möglichst rasch abfiltriert wird. Das Filtrat wird nun tropfenweise so lange mit Wasser versetzt, bis die durch den Wasserzusatz eingetretene, milchige Trübung eben verschwindet. Das Ganze überläfst man nun (erst späterhin bei möglichst niedriger Temperatur) einen Tag lang der Ruhe, wobei sich die Säure in Form von schönen, deutlich ausgebildeten Prismen ausscheidet, die durch Abgiefsen, oder Abnutschen und Waschen mit eiskaltem 90proz. Methylalkohol gewonnen werden können. Am zweckmäfsigsten führt man die Umkrystallisation in einem Erlenmeyerkolben aus; beim Arbeiten in Bechergläsern scheiden sich infolge der Verdunstung von Alkohol an der Flüssigkeitsoberfläche Tröpfchen aus, welche zu Boden sinken und die weitere Krystallisation verhindern. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge wird nun abermals tropfenweise mit Wasser versetzt und in der gleichen Weise weiter behandelt, wie dies mit der ursprünglichen Lösung geschah. Es können auf diese Weise noch 2 (manchmal 3) Krystallisationen erhalten werden. Läfst man die zuletzt erhaltenen Mutterlaugen, welche keine Neigung zur Krystallisation mehr besitzen, in Glasschalen langsam verdunsten, so beginnt zunächst eine ölige Ausscheidung und es resultiert ein gelbes, von wenigen Krystallen durchsetztes Harz, welches bei längerem Stehen an der Luft bräunlich wird und den Geruch nach Fettsäuren annimmt.

Die aus Methylalkohol gewonnene wachsfreie Säure wird in der gleichen Weise sechsmal umkrystallisiert, worauf dieselbe rein ist. Die Aufbewahrung derselben erfolgt am besten im Vakuumexsikkator (möglichst von jeder Spur des Lösungsmittels befreit) über konz. Schwefelsäure und zwar im Eisschrank, oder in einem indifferenten Gase in einer Röhre eingeschlossen. Wenn der Substanz nämlich noch geringe Mengen des Lösungsmittels anhaften, so geht die Verharzung ungleich rascher vor sich. Doch soll hierüber an anderer Stelle eingehender berichtet werden.

Physikalische Eigenschaften.

Schmelzpunkt. Während man selbst bei wiederholtem Umkrystallisieren der Säure aus Petroläther immer nur den unscharfen Schmelzpunkt 84—87° beobachten kann, erhält man bei dem aus Methylalkohol gewonnenen Material stets den Schmelzpunkt 92—92,5° (uncorr), welche Zahl mit der von H. Bungener angegebenen gut übereinstimmt. Seyffert dagegen, der die Reinigung der Substanz nur durch Umkrystallisation aus Petroläther vornahm, erhielt stets die niedrigeren Schmelzpunkte, wie sie dem Materiale eigentümlich sind, welches mit geringen Mengen Wachs (Schmelzpunkt 67° unscharf) verunreinigt ist. Infolgedessen ist wohl die Annahme berechtigt, dafs Seyffert seine Untersuchungen mit nicht ganz reinem Materiale ausgeführt hat und dafs daher auch seine Elementaranalysen gewisse Unrichtigkeiten aufweisen werden, wie dies ja auch aus der mangelhaften Übereinstimmung der von ihm mitgeteilten Analysenzahlen ersichtlich ist.

Krystallform und Löslichkeit. Die Lupulinsäure krystallisiert aus verdünntem (ca. 90proz.) Methylalkohol in langen glasglänzenden Prismen von oft über 1 cm Länge. Fig. 1.

Je reiner (d. h. je harzfreier) ihre Lösungen sind, desto leichter scheidet sie sich aus denselben in Form von Krystallen ab. Diese sind sehr spröde und verharzen an der Luft allmählich unter Entwicklung eines Fettsäuregeruches. Die krystallographische Untersuchung der Säure, welche Herr Dr. Zirngiebl, Assistent des Herrn Professor Dr. Groth ausführte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke, ergab nachfolgende Zahlen:

Krystallsystem: rhombisch, bipyr.

$$a : b : c = 0{,}4682 : 1 : 0{,}5143.$$

Beobachtete Formen:

m {140} in der Zone [001] vorherrschend.
a {100} schmal und nach der Kante a s gestreift.
s {101} matt, p {111} glänzend, o {122} sehr schmal.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Berechnet:
a : p (100) : (111)	= 46° 6½′	(12)	—
a : s (100) : (101)	= 42° 45′	(12)	—
a : m (100) : (140)	= 61° 54′	(11)	62° 15½′
p : s (111) : (101)	= 19° 10′	(4)	19° 15′

Spaltbarkeit vollkommen nach a {100}.
Optische Achsenebene a c, spitze Bisektrix a.
Doppelbrechung ziemlich stark.

Löslichkeit. In Wasser ist die Lupulinsäure unlöslich, dagegen leicht in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, Amylnitrit, Methylal etc., verhältnismäfsig schwer löslich ist sie

in Petroläther (Siedepunkt 30—40°) und in 90proz. Methylalkohol. Aus ihren alkoholischen Lösungen kann sie nicht durch Zugabe von Wasser im krystallisierten Zustande abgeschieden werden, vielmehr fällt sie dadurch in Form von kleinen harzigen Tröpfchen heraus, die nicht mehr krystallinisch erstarren. Die

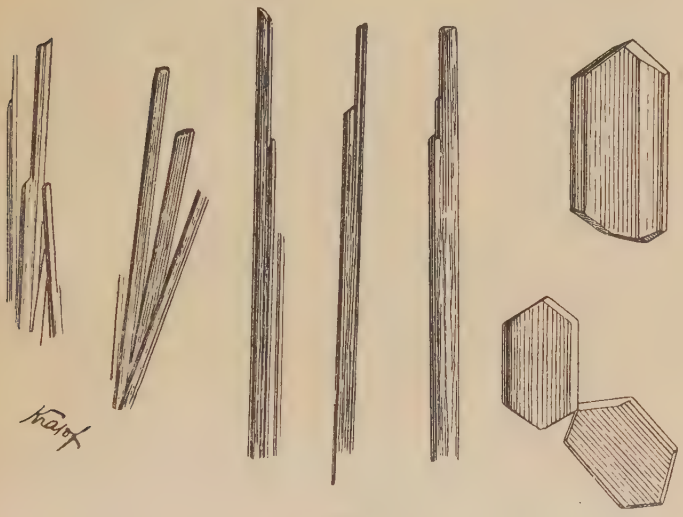

Fig. 1.

alkoholische Lösung der Lupulinsäure besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Die Lösungen der Lupulinsäure drehen die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nicht.

Chemische Eigenschaften.

Formel. Bei der Elementaranalyse der möglichst sorgfältig gereinigten Präparate wurden folgende Werte erhalten:

Angew. Subst.	Herkunft	CO_2	H_2O	C	H
0,2033	6 mal aus Petroläther	0,5602	0,1631	75,15	8,90
0,2073	10 mal aus Petroläther	0,5696	0,1702	74,91	9,11
0,2039	10 mal aus Petroläther	0,5592	0,1691	74,78	9,22
0,2098		0,5773	0,1758	75,04	9,31
0,2056		0,5627	0,1692	74,64	9,15
0,2538	3 mal aus Petrol-	0,6990	0,2086	75,11	9,13
0,2124	äther und 6 mal	0,5864	0,1750	75,14	9,15
0,2474	aus Methylalkohol	0,6828	0,2066	75,18	9,28
0,2494		0,6857	0,2074	74,98	9,24
0,2163		0,5926	0,1790	75,08	9,19

Mittel gefunden: C 75,00; H 9,17.
Berechnet für $C_{25}H_{36}O_4$: C 75,00; H 9,00.

Die kleinen Differenzen in den Analysenzahlen dürften auf die leichte Verharzung der Säure zurückzuführen sein.

H. Bungener fand für C 75,07 H 8,80. Er stellte die einfache Formel $C_{25}H_{35}O_4$ auf, welche verlangt C = 75,19 und H = 8,77 und, da sie eine unpaare Anzahl von Wasserstoffatomen enthält, zu verdoppeln war. In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (3. Aufl., Bd. 2, S. 2110) ist denn auch die Formel $C_{50}H_{70}O_8$ übergegangen. Dafs diese Formel nicht die richtige ist, geht auch aus den Molekular-Gewichtsbestimmungen hervor, welche sowohl nach dem kryoskopischen Verfahren mittels des Beckmannschen Apparates, als auch nach der Siedemethode in der von Landsberger angegebenen Weise ausgeführt wurden.

Nach der Gefriermethode ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Angew. Subst.	Lösungsmittel	Konzentr.	Depress.	M. G.[1])
0,4873	24,9573	1,91	0,240	407
0,8022	34,6000	2,26	0,290	399
0,9081	23,5046	3,71	0,465	416
1,2060	30,5837	3,78	0,464	425
1,6222	27,2746	5,61	0,660	444

Man kann daraus ersehen, daſs das Molekulargewicht mit steigender Konzentration zunimmt. Die Säure zeigt also die bei verschiedenen Körpern schon beobachtete Erscheinung der Association. Die Bestimmungen des Molekulargewichtes in Eisessig nach der Gefriermethode ergaben schlechte Resultate.

Bei den Bestimmungen nach der Siedemethode mit dem sehr bequemen und rasch ausführbaren Verfahren von Landsberger[2]) wurden folgende, gut übereinstimmende Zahlen erhalten:

Angew. Subst.	Benzol	Erhöhung	Konst.	M. G.
0,7330	11,0870	0,430	26,1	401
0,6884	13,0416	0,340	26,1	405

Der gewöhnliche Weg zur Ermittelung der Molekulargröſse durch Analyse eines Salzes oder

[1]) In allen Fällen der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode wurde für Benzol die Konstante 50 gewählt.

[2]) Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft 1898, **31**, 458.

Esters konnte nicht eingeschlagen werden, da alle Versuche behufs Darstellung solcher analysierbarer Verbindungen fehlschlugen. Dagegen war es möglich, die Säure in alkoholischer Lösung mit $\frac{N}{10}$ Alkali unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator zu titrieren, wobei die Werte 409, 401, 410 erhalten wurden, welche gut mit den durch direkte Bestimmung ermittelten Molekulargewichtszahlen übereinstimmen.

Daraus geht also hervor, dafs die Formel $C_{25}H_{35}O_4$ nicht verdoppelt werden darf. Auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen darf man wohl die Formel $C_{25}H_{36}O_4$ annehmen, welche ein Wasserstoffatom mehr enthält als die von Bungener aufgestellte Formel.

Es ergibt sich nämlich für $C_{25}H_{36}O_4$:

	berechnet	gefunden (im Mittel)
C . . .	75,00	75,00
H . . .	9,00	9,17
M. G. . .	400	409

Wie schon Seyffert und v. Antropoff sowie Bungener erwähnen, besitzt die Lupulinsäure die Eigenschaft, beim Verweilen an der Luft allmählich unter Entwicklung eines Geruches nach Fettsäuren in ein gelbes Harz überzugehen. Besonders leicht erfolgt dieser Übergang, wenn den Krystallen noch Spuren des Lösungsmittels anhaften, oder auch beim Eindampfen oder Eindunstenlassen der ätherischen oder alkoholischen Lösungen der Säure, sowie durch längeres Erhitzen der Säure auf 100°. Hierbei resultiert ein gelbes, sich später braun färbendes Harz

von zähflüssiger Konsistenz und klebriger Beschaffenheit. Dafs hierbei der Sauerstoff der Luft mit beteiligt ist, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Lupulinsäure wurde in Röhrchen eingeschlossen, von denen das eine mit Wasserstoff gefüllt und zugeschmolzen, das andere beiderseits offen war. Dieselben wurden, dem Lichte ausgesetzt, am Fenster mehrere Monate lang aufbewahrt. Nach dieser Zeit war der Inhalt des beiderseits offenen Röhrchens vollkommen gelb und »käste«, während der des anderen noch ganz schön weifs aussah. Um einen allenfallsigen Einfluſs des Lichtes zu konstatieren, wurden die in gleicher Weise beschickten Röhrchen in einer dunklen Schachtel am gleichen Orte aufbewahrt. Der Erfolg war der gleiche.

Ferner:

Bungener wies bereits nach, dafs die krystallisierte Lupulinsäure in Wasser bei Ausschlufs von Luft völlig unlöslich ist, dafs dagegen erst durch Berührung mit der Luft die Bittersäure in einen wasserlöslichen Bitterstoff übergeht. Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, dafs etwas Lupulinsäure mit Wasser unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 erhitzt wurde; selbst nach einer Stunde besafs das Wasser noch absolut keinen bitteren Geschmack. Nach $^1/_4$ Stunde langem Durchleiten von Luft trat bei sonst gleichen Bedingungen der bittere Geschmack ein. Offenbar geht also die Lupulinsäure durch diese mäfsige Oxydation in einen in Wasser löslichen Bitterstoff über, oder es vermitteln die bei der Verharzung entstehenden, geringen Fettsäuremengen die Löslichkeit des krystallisierten Bitterstoffes. Um über diesen

Verharzungsprozefs mehr Klarheit zu bekommen, wurde reine krystallisierte Säure durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° in das entsprechende Harz übergeführt, oder es wurden die von den einzelnen Krystallisationen herrührenden Mutterlaugen eingedampft.

Die Elementaranalyse des Harzes ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst.	CO_2	H_2O	C	H
0,2329	0,6196	0,1810	72,52	8,63
0,3106	0,8252	0,2431	72,45	8,68

Je länger die Säure bei 100° verweilte, desto gröfser war die dabei beobachtete Gewichtsabnahme.

Dieselbe betrug

nach 2 Stunden . . 0,10 %
» 4 » . . 0,45 »
» 8 » . . 1,26 »

Die Molekulargewichtsbestimmung der verharzten Säure (nach der Gefriermethode) ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst.	Lösungsmittel C_6H_6	Konzentr.	Depress.	M. G.
1,6694	34,0410	4,68	0,47	521,7
1,4376	44,5687	3,13	0,32	504

Bei der Titration von verharzter Säure mit alkoholischem Kali wurden als Äquivalentgewicht die Zahlen 404 und 430 erhalten; da der Farbenumschlag (bei Verwendung von Phenolphtaleïn als

Indikator) mit Rücksicht auf die dunkle Farbe des Harzes kein sehr deutlicher mehr ist, dürfte die Differenz der beiden Zahlen erklärlich sein.

Man kann aus den angegebenen Thatsachen, sowie aus den aufgeführten Zahlen für den Vorgang der Verharzung folgende Schlüsse ziehen:

1. Findet bei der Verharzung eine Sauerstoffaufnahme statt, da der Kohlenstoffgehalt des Harzes niedriger ist als der der krystallisierten Säure.
2. Wenn die Verharzung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, tritt der Geruch nach Fettsäuren auf; bei dem durch Erhitzen auf 100° erhaltenen Harze ist derselbe nicht vorhanden, da diese Säuren bei dieser Temperatur weggehen, was aus der Gewichtsabnahme unter diesen Verhältnissen hervorgeht.
3. Wie die Zahlen für die Molekulargewichte zeigen, ist der Verharzungsprozefs auch von einer Polymerisation begleitet. Das Äquivalentgewicht erleidet durch die Verharzung offenbar keine wesentliche Veränderung.

Vlaanderen hatte durch wiederholte fraktionierte Fällung der alkoholischen Extrakte mit Wasser unter anderen ein Harz erhalten von folgender Zusammensetzung:

$$C = 70{,}86, \quad H = 8{,}21, \quad O = 20{,}93\ \%.$$

Er schrieb ihm die Formel $C_{54}H_{35}O_{11} \cdot HO$ ($C = 6$) zu.

Aus der grofsen Ähnlichkeit der Analysenzahlen einerseits, sowie aus der Analyse der später zu besprechenden Kupferverbindung andererseits ist wohl

eine Identität der Vlaanderenschen Harze mit dem sog. β-Harze anzunehmen.

Oxydation. Bungener erwähnt bereits, dafs die Bittersäure bei der Oxydation Valeriansäure liefere; in welcher Art und Weise er zu diesem Resultate kommt, teilt er leider nicht mit. Das von v. Baeyer zuerst vorgeschlagene Reagens auf doppelte Bindungen, Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung, gab auch bei der Bittersäure ein günstiges Resultat. So zeigt eine verdünnte Lösung von Bittersäure in Na_2CO_3 (100 ccm einer 0,5 proz. Na_2CO_3-Lösung lösen in der Wärme 0,95 g Lupulinsäure) bei tropfenweiser Zugabe von Kaliumpermanganat fast momentan eine Ausscheidung von Braunstein, welche Reaktion doch häufig auf die Anwesenheit von Doppelbindungen des Kohlenstoffs schliefsen läfst. Auf Grund dieser Thatsachen wurde nun die Oxydation der Lupulinsäure in folgender Weise ausgeführt:

11 g Lupulinsäure wurden durch Verreiben mit 400 ccm 3 proz. Kalilauge in Lösung gebracht. Hierbei trat ein eigentümlicher, obstartiger Geruch auf. Vielleicht beruht dies auf der Bildung eines Aldehydes aus der bei der Oxydation an der Luft entstehenden Säure. Die klare Lösung der Säure (eventuell von ungelöstem Harz abfiltriert) wird auf 2,5 l verdünnt und unter mäfsigem Erwärmen mit einer Lösung von 25 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser tropfenweise versetzt.

Nachdem keine Rotfärbung von überschüssigem Permanganat mehr vorhanden ist, wird vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat auf ein kleineres Volumen eingedampft. Sodann wird dasselbe mit Schwefelsäure angesäuert und mit

Wasserdampf so lange destilliert, bis die übergehenden Anteile nicht mehr sauer reagieren. Nach einer im Destillate vorgenommenen Titration wären 2,83 g einer flüchtigen Säure (auf Valeriansäure berechnet) vorhanden gewesen, was einer Ausbeute von ca. 25 % gleichkäme. Dafs die bei der Oxydation entstehende, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure thatsächlich Valeriansäure ist, geht aus der Analyse des Silbersalzes hervor, welches durch Fällung des genau neutralisierten Destillates mit Silbernitrat gewonnen wurde.

Es lieferten nämlich:

Angew. Subst.	Ag Cl	entspr. % Ag
0,1688	0,1151	51,33
0,2048	0,1401	51,56

Das Mittel beider Bestimmungen beträgt 51,45 % Ag, während die Formel $AgC_5H_9O_2$ 51,67 % Ag verlangt. Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gab stets nur harzige Produkte.

Reduktion. Es wurde versucht, die Lupulinsäure mit Natriumamalgam in alkalischer und in amylalkoholischer Lösung zu reduzieren. In allen Fällen wurden keinerlei krystallisierende Produkte, sondern stets nur harzige Schmieren erhalten, deren weitere Reinigung wegen der höchst unerquicklichen Eigenschaften derselben für die Zwecke der Analyse unmöglich war. Auch die Versuche durch mehrstündiges Kochen der eisessigsauren Lösungen mit Zinkstaub ergaben kein besseres Resultat. In allen Fällen beobachtete man starken Geruch nach Fruchtäther.

Versuche zur Darstellung von Salzen. Im Gegensatz zu der von Hayduck, C. J. Lintner und A. Bungener beschriebenen α-Säure gibt die β-Säure mit Blei kein in Alkohol unlösliches Salz. Überhaupt ist es schwer, von der β-Säure eine gut zu charakterisierende Verbindung zu erhalten. Die Salze krystallisieren weder, noch zeichnen sie sich durch eine besondere Unlöslichkeit in einzelnen Lösungsmitteln aus. Die ersten Versuche durch Zusammenbringen der alkoholischen Säurelösung mit den alkoholischen Lösungen verschiedener Metallacetate ergaben schlechte Resultate. Günstiger wurden dieselben, wenn die Säure vorher mit alkoholischem Kali genau neutralisiert wurde und dann eine verdünnte alkoholische Lösung des betr. Metallacetates langsam zugegeben wurde. Speziell auf Zusatz von geringen Mengen Wasser fielen dann meist flockige Verbindungen aus, die sich gut weiterbehandeln und auswaschen liefsen. In erster Linie war dies beim Kadmiumsalz der Fall, welches ein schwach gelbes amorphes Pulver darstellt, das in Äther vollkommen löslich ist. 0,5144 g desselben gaben 0,1522 g Kadmiumsulfat entspr. 15,92 % Cd. Berechnet für Cd $(C_{25}H_{35}O_4)_2$ = 12,28 % Cd. Es scheint also auch hier, wie wir dies später beim Kupfersalz sehen werden, keine einheitliche chemische Verbindung vorzuliegen.

Näher untersucht wurde das Kupfersalz, weil Harzkupferverbindungen auch schon von anderen Forschern (Vlaanderen, Lermer etc.) analysiert wurden.

Zur Darstellung eines Kupfersalzes wurden 2,03 g Säure in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 50,7 ccm $\frac{N}{10}$ Alkali

unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert, wobei an Stelle des vorher schwach vorhandenen Fettsäuregeruches ein angenehm esterähnlicher Geruch auftrat.

Nachdem von den in geringen Mengen vorhandenen harzigen Ausscheidungen abfiltriert war, wurde das Filtrat mit etwas verdünnter Kupfersulfatlösung gefällt. Der dadurch entstandene schmutzig graugrüne Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen, wobei sich im Filtrate eine eigentümliche Haut bildete. Dieses Salz wurde zunächst im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure, dann durch einstündiges Erhitzen auf 100° getrocknet. Es wies in diesem Zustande einen Cu-Gehalt von 9,92 % auf. Durch Behandlung mit Äther liefs sich dasselbe zerlegen in einen unlöslichen Teil mit 16,39 % Cu und in einen löslichen Teil (der im eingedampften Zustande glasartige Beschaffenheit zeigte) mit 7,39 % Cu.

Bei einem zweiten Versuche, der mit 2 g Säure angestellt wurde, wurde der schmutzig graugrüne Niederschlag abfiltriert und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde er mit Äther angerieben und von dem hierbei unlöslichen Teil I (Cu = 23,23 %) abfiltriert. Dieses Filtrat wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet; beim Wiederaufnehmen mit Äther ging wieder ein Teil in Lösung, während abermals ein Teil II ungelöst zurückblieb (Cu = 6,75 %). Die eingedunstete, ätherische Lösung war anfangs von glasartiger Beschaffenheit mit tief smaragdgrüner Farbe; allmählich aber war sie von Krystallen durchsetzt, wie sie der Bittersäure eigentümlich sind (lange Prismen). Dieser Teil enthielt 5,76 % Cu.

Der hohe Cu-Gehalt in I ist vielleicht auf die Anwesenheit geringer Mengen $Cu(OH)_2$ zurückzuführen, die durch einen kleinen Überschufs von NaOH entstanden sind.

Aus diesem Versuche geht hervor, dafs es nicht möglich ist, eine Kupferverbindung der Lupulinsäure von konstanter Zusammensetzung herzustellen. Vlaanderen hat aus Harzen, welche er durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösungen mit Wasser isoliert hat, Kupferverbindungen erhalten, die ganz ähnliche Kupfergehalte aufweisen, wie die oben aufgeführten Kupfersalze. So fand er für seine Harzkupferverbindungen folgende Zahlen:

	CuO gefunden	CuO berechnet	Cu gefunden
$C_{54}H_{35}O_{11}CuO$	8,05	8,2	6,43
$C_{54}H_{39}O_{15}(CuO)_2$	12,84[1])	14,2	10,26
$C_{54}H_{38}O_{14}CuO$	7,51	7,7	6,00

Einige dieser Zahlen weisen grofse Ähnlichkeit mit den oben erhaltenen auf, so dafs man fast an die Identität der Vlaanderenschen Harze mit dem β-Harze glauben möchte. Eine weitere Stütze erhält diese Annahme durch den Kupfergehalt der von Lermer dargestellten Verbindung $C_{32}H_{25}O_7CuO$ (C = 6), worin von Lermer 12,7 % CuO = 10,14 % Cu gefunden wurden, was der Vlaanderenschen Verbindung $C_{54}H_{39}O_{15}(CuO)_2$ mit 10,26 % Cu entsprechen

[1]) Im holländischen Original findet sich die Angabe: 0,2508 g Subst. geben 0,0322 g CuO. Es entspricht dies 12,84 % CuO und nicht, wie im Original steht, 14,9 % CuO. Es würde diese letztere Zahl auch nicht gut zum berechneten CuO-Gehalt von 14,2 % stimmen.

würde. Entweder ist also die Anzahl der Harzkupferverbindungen eine sehr grofse, oder die sämtlichen dargestellten Verbindungen sind eben nur Gemenge von einigen wenigen, die durch Krystallisation oder dergl. nicht mehr weiter zu reinigen sind.

Es wurde auch versucht, das Kupfersalz in einer der Lermerschen Darstellungsmethode analogen Weise zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Säure und 50 ccm Äther mit wässeriger, kalt gesättigter Kupferacetatlösung geschüttelt, wodurch der überstehende Äther tief dunkelgrün gefärbt wurde.

In der wässerigen Schicht bildete sich nach einiger Zeit eine starke Emulsion, die einen Niederschlag einschlofs. Dieser verschwand selbst auf Zusatz von Essigsäure nicht. Der Äther wurde abgezogen und, da er auch etwas Niederschlag enthielt, filtriert. Auf das gleiche Filter wurde die wässerige Schicht mit ihrem Niederschlage filtriert. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei ein schmutziggrüner Rückstand verblieb, der bei der Betrachtung unter dem Mikroskope aus grauweifsen Flocken bestand, zwischen welche einige wenige, ganz vereinzelte grüne Krystalle eingelagert waren. Beim Auswaschen der ganzen Masse mit Äther blieben graugrüne Flocken ungelöst zurück, während aufserdem eine tiefgrüne Lösung resultierte, die beim Eindunsten im Vakuum Krystalle von Bittersäure abschied. Die graugrünen Flocken sinterten bei 72°, schmolzen bei 84° und wiesen einen Kupfergehalt von Cu = 6,80 % im getrockneten (1 Stunde bei 100°) Zustande auf. Dieselben lösten sich in einer ätherischen Lösung von Bittersäure mit smaragdgrüner

Farbe, was bei den aus den wässerig alkoholischen Lösungen der Natriumsalze durch Umsetzung mit Kupfervitriol gewonnenen Verbindungen niemals der Fall war.

Das normale Salz der Lupulinsäure $Cu(C_{25}H_{35}O_4)_2$ würde verlangen 7,38% Cu. Aus den oben angeführten Kupfergehalten, der auf verschiedenen Wegen dargestellten Kupferverbindungen sieht man, dafs es nicht möglich ist, eine konstant zusammengesetzte Verbindung der Lupulinsäure mit Kupfer darzustellen.

Lermer hat nun für seine Verbindung einen Kupfergehalt von 10,08% Cu gefunden, er hat aber nur diese Verbindung seines Bitterstoffes analysiert; die Analyse des Bitterstoffes für sich konnte er wegen Mangel an Material nicht weiter ausführen. Mit Rücksicht auf die stets wechselnde Zusammensetzung der Kupferverbindungen ist daher auch die von Lermer aus einer solchen abgeleiteten Formel für den freien Bitterstoff unsicher.

Versuche zur Benzoylirung. Es wurde versucht, die Lupulinsäure nach der Methode von Schotten-Baumann[1]) in alkalischer Lösung zu benzoyliren, indem eine verdünnte alkalische Lösung der Säure längere Zeit mit Benzoylchlorid geschüttelt wurde. Das hierbei resultierende Produkt waren schmierige Harzmassen, deren weitere Untersuchung nicht gelang.

Verhalten gegen Silberlösung. Eine ammoniakalische Silberlösung wird von einer Lösung

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1886, 19 S. 3218.

der β-Bittersäure in Ammoniak weder in der Kälte, noch in der Wärme reduziert. Erst auf Zugabe einiger Tropfen Natronlauge tritt bereits in der Kälte eine schwache, beim Erwärmen stärker werdende Ausscheidung von Silber auf. Es scheint also, dafs die Natronlauge den reduzierenden Körper erst abspaltet, oder die reduzierende Gruppe erst bildet. In der unveränderten Bittersäure kann aber eine solche nicht vorhanden sein, da alle Versuche, Derivate der Bittersäure mit Phenylhydrazin, Semikarbazid und Hydroxylamin zu erhalten, ein negatives Resultat ergaben.

Verhalten gegen Säuren. Lupulinsäure wurde sowohl auf dem Wasserbade durch Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure, als auch durch Behandlung mit derselben im Dampftopfe unter Druck zu spalten versucht.

In beiden Fällen resultierten harzige Massen von dunkelbrauner Farbe. Das Gleiche war der Fall beim längeren Digerieren von Lupulinsäure mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade. Niemals ist es dabei gelungen, ein krystallisierendes Produkt, wie Issleibs Lupuliretinsäure, zu erhalten.

Verhalten gegen Schwefeldioxyd. Bittersäure wurde in absolut ätherischer Lösung mit trockenem Schwefeldioxyd gesättigt. Es trat lebhafte Absorption ein. Der Äther wurde auf dem Uhrglase verdunstet. Der Rückstand erstarrte bald krystallinisch. Beim Erhitzen desselben im Rohre gab er lebhaft SO_2 ab. Bei der Oxydation des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure wurden gelbe, harzige Flocken erhalten, während das Filtrat hiervon

mit Chlorbarium einen deutlichen Niederschlag von Bariumsulfat gab.

In zwei weiteren Versuchen wurde je 1 g Lupulinsäure in 20 ccm. absolutem Äther gelöst, im einen Falle die Lösung mit trockenem SO_2 gesättigt (B), in anderen dagegen nicht (A). Die mit SO_2 behandelte Lösung wies eine etwas gelbere Farbe auf, als die Lösung ohne SO_2. Auch war der Rückstand von B etwas dunkler gefärbt als bei A, in beiden Fällen bestand er aus Nadeln und Rosetten. Diese Verdunstungsrückstände wurden nun vier Monate lang an der Luft aufbewahrt. Die Verharzung war bei A entschieden weiter vorgeschritten, als bei B; es waren aber bei beiden Proben noch ausgebildete Krystalle vorhanden.

Bei der Prüfung der Rückstände auf SO_2 mittels Magnesium und Salzsäure wurde folgendes Resultat (Färbung des Bleipapiers) erhalten:

bei A: sehr schwach braun,
bei B: stark braun.

Die äufserst schwache Färbung bei A darf vielleicht darauf zurückgeführt werden, dafs das Lupulin, aus welchem diese Lupulinsäure dargestellt wurde, von schwach geschwefeltem Hopfen stammte; wenigstens bräunte ein wässeriger Lupulinauszug (mit Mg und HCl behandelt) ebenfalls Bleipapier.

Mit Rücksicht auf die in der Praxis übliche Conservierungsmethode des Hopfens, des Schwefelns desselben, wurde die Untersuchung über die Einwirkung des SO_2 auf die Lupulinsäure noch weiter verfolgt.

2,35 g Substanz wurden in 25 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und nun wurde SO_2 bis zur

Sättigung eingeleitet, wobei die Gewichtszunahme 7,65 g betrug. Anfangs trat schwache Gelbfärbung ein, die aber nicht wesentlich stärker wurde bei weiterem Einleiten. Nach einiger Zeit krystallisierten 0,9 g eines Körpers aus, der unscharf bei 90° schmolz, sich aber nach verschiedenen Methoden als völlig schwefelfrei erwies. Beim weiteren Umkrystallisieren desselben aus 7 g verdünntem Methylalkohol wurden schliefslich 0,5 g eines Körpers erhalten, der den Schmelzpunkt der Lupulinsäure zeigte und aufserdem völlig schwefelfrei (Oxydation mit Salpetersäure) war.

Aus diesen Versuchen geht also deutlich hervor, dafs die Lupulinsäure beim Einleiten von SO_2 in ihre Lösung SO_2 in irgend einer Form bindet, wie dies beim Arbeiten in ätherischer Lösung sich zeigte. Die Bindung ist aber so locker, dafs dieselbe jedenfalls auf Zusatz von Wasser, wie dies beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol der Fall war, wieder aufgeht. Auf jeden Fall ist die Verbindung mit schwefliger Säure so labil, dafs sie bei jedem Eingriffe zerfällt und infolgedessen einer näheren Untersuchung schwer zugänglich sein wird.

Verhalten gegenüber Halogenen.

Brom. Zum Nachweise doppelter Bindungen im Molekül der Bittersäure wurde auf verschiedenen Wegen versucht, Brom anzulagern. Beim tropfenweisen Versetzen einer Lösung der Säure in Chloroform mit einer Bromlösung in Chloroform zeigte es sich, dafs die Säure entschieden Brom aufnimmt. Beim Eindunsten dieser Lösung konnte zwar stets ein bromhaltiges Produkt erhalten werden, doch

zeigte dasselbe keinerlei Neigung zur Krystallisation, 1,65 g Substanz wurden in 10 g Metylalkohol gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 4 g Brom in 50 g Methylalkohol so lange versetzt, bis die Flüssigkeit eben rot gefärbt war. Durch Eingiefsen der Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser wurde unter ständigem Durchrühren ein gelber, flockiger, sehr voluminöser Niederschlag erhalten, der auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. Dabei trat ein starker Geruch nach Bromoform auf. Zur weiteren Reinigung des Niederschlags wurde er in möglichst wenig Aethylalkohol gelöst und in der gleichen Weise wie oben die Fällung mit Wasser ausgeführt. Alle Versuche, den Körper durch Umkrystallisieren aus irgend einem Lösungsmittel zu reinigen, schlugen fehl. Der durch wiederholte Fällung gereinigte Körper besafs nur mehr schwach gelbe, fast weifse Farbe; er wurde zunächst auf Thon, zuletzt über Schwefelsäure und P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Besser gelingt die Abscheidung des Bromierungs-Produktes, wenn man die Bromierung in eisessigsaurer Lösung vornimmt; die Reinigung erfolgt in der gleichen Weise wie oben durch Lösen des Körpers in Aethylalkohol und Eingiefsen der Lösung in angesäuertes (mit HCl) Wasser.

Das für die Analyse durch Aufbewahren im Vakuum über P_2O_5 hinreichend getrocknete Bromderivat wurde der Analyse unterworfen und gab dabei folgende Zahlen:

Angew. Subst.	AgBr nach Carius	% Br
0,1640	0,1695	44,01
0,1575	0,1638	44,26

Aufserdem noch:

Angew. Subst.	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1898	0,2771	0,0848	39,81	4,85
0,1884	0,2738	0,0829	39,63	4,89

Angenommen, es würden 4 Atome Brom aufgenommen, so entstünde der Körper $C_{25}H_{36}O_4Br_4$ welcher verlangt für

C = 41,67 % H = 5,00 %
O = 8,89 » Br = 44,44 »

Die Differenzen können eventuell auf harzige Beimengungen zurückgeführt werden, welche durch wiederholte Fällungen mit Wasser nur schwer entfernt werden können. Auch war die Substanz nicht vollkommen aschefrei. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol ergab folgende Zahlen:

1,5102 g Bromkörper ergaben in 30,7880 g Benzol gelöst eine Depression von 0,35° entsprechend einem Molekulargewicht von 700,7. Offenbar liegt in dem Bromkörper die Verbindung $C_{25}H_{36}O_4Br_4$ vor, so dass die Anwesenheit von mindestens zwei doppelten Bindungen im Molekäl der Lupulinsäure angenommen werden darf. Der Bromkörper zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, der zu seiner Charakterisierung dienen könnte. Dagegen weist er einige Eigenschaften auf, welche auf die Beurteilung der Natur der Bittersäure nicht ohne Einfluſs sind. So löst er sich nicht in Natronlauge und besitzt in alkoholischer Lösung keine saure Reaktion mehr. Es geht also daraus hervor, daſs die sauren Eigenschaften der Lupulinsäure nicht

durch die Anwesenheit einer Karbohydroxylgruppe hervorgerufen sind, sondern, dafs dies vielmehr durch die Konstitution des Kohlenstoffskelettes (doppelte Bindungen) bedingt sein mufs. An Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Annahme noch durch die Erscheinung, dafs es möglich ist, Lupulinsäure aus stark alkalischer Lösung mittels Äther auszuschütteln.

Eine weitere interessante Eigenschaft des Bromkörpers ist die, dafs seine alkoholische Lösung absolut keinen bitteren Geschmack mehr besitzt.

Es folgt daraus, dafs die doppelten Bindungen auf die physiologische Wirkung einen bedeutenden Einflufs haben. Aber auch in chemischer Beziehung hat sich das Verhalten des Körpers durch Aufrichtung der Doppelbindungen wesentlich verändert. Er löst sich in conc. Schwefelsäure, aus welcher Lösung er durch Aufgiefsen auf Eis in Form von gelben Flocken unverändert wieder gefällt werden kann.

Jod. Analog wie bei den Fetten und Harzen wurde auch bei der Lupulinsäure das Jodaufnahmevermögen nach der Methode von Hübl ermittelt. Dasselbe betrug:

Einwirkungsdauer	Substanz:	Jod	Jodzahl nach Hübl	Atome (Säure = 400)
2 Stunden	0,2052	0,3561	173,53	5,44
2 Stunden	0,2132	0,3759	176,31	5,52
20 Minuten	0,2010	0,3303	164,31	5,17

Die Gröfse der Jodzahl ist demnach abhängig von der Dauer der Einwirkung; indessen dürfte in jedem Falle bei der Einwirkung der Hüblschen

Jodlösung nicht nur eine Addition des Halogens, sondern auch Substitution desselben stattfinden, da statt vier Atomen fünf Atome Jod aufgenommen werden. Versetzt man eine klare, alkalische Lösung der Lupulinsäure mit konz. Jodlösung, so tritt nach kurzer Zeit nicht nur der Geruch nach Jodoform auf, sondern es findet sogar, wenn man genügend konzentriert arbeitet, eine Ausscheidung der für Jodoform charakteristischen, kleinen, gelben Blättchen statt. Diese von Lieben[1]) zuerst beobachtete und beschriebene Reaktion geben hauptsächlich Körper, welche eine — OCH_3 Gruppe im Molekül enthalten. Es wurde daher nach der bekannten Methode von Zeissl[2]) versucht, die Methoxylgruppe zu bestimmen. Durch eine vorausgehende Bestimmung im Methylylykosid der Dextrose wurde der Apparat kontrolliert und sodann die Ermittelung an der Bittersäure vorgenommen.

Dabei wurde erhalten:

Versuchsanordnung	Substanz	Ag J	%-O-CH_3
Ohne Eisessig u. Phosphor	0,2266	0,0447	2,60
Ohne Eisessig u. Phosphor	0,3984	0,0789	2,44
Mit Eisessig u. Phosphor	0,4100	0,0623	1,87

Der Eisessigzusatz bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erfolgte nach dem Vorschlage von Herzig und Mayer[3]) mit Rücksicht auf die harzige Natur der Lupulinsäure. Doch

[1]) Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie Suppl. **7**, 218, 377.

[2]) Monatshefte f. Chemie **6**, 989; **7**, 406.

[3]) Monatshefte für Chemie **17**, 437.

auch hierdurch wurde kein brauchbares Resultat für den Gehalt an $O\text{-}CH_3$ gewonnen.

Letzterer müfste für eine Methoxylgruppe auf 1 Mol. Bittersäure 7,75 % betragen; es ist daher anzunehmen, dafs infolge der hohen Einwirkungstemperatur bei der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure eine Zersetzung der Bittersäure in der Weise stattfindet, dafs die die Methoxylgruppe noch enthaltenden Partien von harzigen Produkten der weiteren Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entzogen werden. Jedenfalls geht aber aus dieser Bestimmung die Gegenwart von Methoxyl hervor. Da bei der Behandlung von Bittersäure in alkalischer Lösung mit konz. Jodlösung eine Abspaltung von Jodoform eintritt, wurde ein analoger Versuch zur eventl. Isolierung des Bromoforms ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden 7,5 g NaOH in 125 g Wasser gelöst und unter guter Eiskühlung wurden nun 10 g Brom zugetropft. Zu dieser Flüssigkeit wurde nun eine klare Lösung von 2,5 g Lupulinsäure in wenig Natronlauge unter Umschütteln zugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines weifsen Harzes von klebriger Beschaffenheit, und gleichzeitig trat ein starker Geruch nach Bromoform auf. Es gelang jedoch nicht, das Bromoform in Substanz zu isolieren.

Verhalten gegen Alkali. Es wurde 1 g Säure mit 20 ccm Kalilauge (1 : 1,5) und 180 ccm Wasser während zwei Stunden mit Wasserdampf destilliert. Die vollkommen klare, gelbe Lösung, welche ziemlich stark schäumte, trübte sich beim Eindampfen auf 50 ccm unter Ausscheidung harziger Produkte, die sich beim Verdünnen mit Wasser wieder

lösten. Das Destillat, von lieblich pelargoniumartigem Geruche, reduzierte ammoniakalische Silberlösung direkt nicht, wohl aber nach Zusatz einiger Tropfen Kalilauge. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die dadurch frei gemachten Produkte mittels Wasserdampf abdestilliert. Dem Geruche und der sonstigen Beschaffenheit dieser Körper nach verhielten sich diese ebenso wie die bei einem früheren Versuche (Kochen von β-Harz mit Kalilauge) erhaltenen Produkte. In diesem Falle wurde ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrome destilliert. Die stark nach Valeriansäure riechenden Destillate wurden mit Äther ausgeschüttelt, dann wurde der Äther verdunstet und der Rückstand in folgende Fraktionen zerlegt:

I. bis 100°
II. 100—176°
III. 176—183°
IV. 183—190°
V. 190—200°

Die aus diesen Fraktionen durch die Natronsalze dargestellten Silbersalze wiesen folgende Silbergehalte auf.

Frakt.	Angew. Subst.	Ag Cl	% Ag
I	0,0685	0,0460	50,51
II	0,1190	0,0692	43,70
III	0,1016	0,0668	49,49
IV	0,0690	0,0472	51,43
V	Zu wenig Material.		

Nach Geruch und sonstigem Verhalten bestanden die erhaltenen Fraktionen aus Fettsäuren, wie dies

zum Teil auch aus den Silbergehalten ersichtlich ist.

Es verlangt nämlich das Silbersalz der

Valeriansäure 51,66% Ag.
Capronsäure 49,09% Ag.

Kalischmelze. Die Lupulinsäure wurde in der von Hlasiwetz und Barth zuerst für die Untersuchung von Harzen empfohlenen Weise mit der vier- bis fünffachen Menge Kali unter Zusatz von geringen Mengen Wasser geschmolzen. Nachdem die Schmelze ziemlich homogen geworden war, wurde sie nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und von ausgeschiedener Kohle abfiltriert. Beim Ausäthern dieser Lösung konnte nach Verdunsten des Äthers keinerlei krystallisierende Substanz aufgefunden werden, welche mit Eisenchlorid irgend welche charakteristische Reaktionen gegeben hätte. Der Rückstand bestand vielmehr stets aus einer öligen Säure von durchdringend fäcesartigem Geruch. Auch bei der Destillation im Wasserdampfstrome ging eine Säure von gleichem Geruche über; doch war ihre Menge stets so gering, dafs eine nähere Untersuchung unmöglich war.

Es ist nicht ausgeschlossen, dafs sie aus Valeriansäure bestand, verunreinigt mit von der Schmelze herrührenden empyreumatischen Stoffen.

Auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Kalischmelze wurden stets die gleichen Produkte, niemals aber Brenzkatechin, oder Resorcin, oder ähnliche aromatische Körper erhalten. Man darf hieraus wohl mit Sicherheit schliefsen, dafs in

dem Molekül der Lupulinsäure ein Benzolring nicht vorkommt.

Neben den oben erwähnten Erscheinungen konnten aber bei der Kalischmelze noch einige Beobachtungen gemacht werden, die einen weit besseren Schluſs auf die Natur der Lupulinsäure im allgemeinen zulassen. Bei der Schmelze traten nämlich Dämpfe von äuſserst angenehmem, Fruchtäther ähnlichem Geruche auf, die nun weiterhin studiert wurden. Um dieselben zu gewinnen, wurde der aus beistehender Figur 127 ersichtliche Apparat verwendet.

Derselbe besteht der Hauptsache nach aus einem Nickeltiegel, der von einem Fraktionieraufsatz aus Glas überdeckt ist, und welcher mit einem eisernen Rührer versehen ist, einem Liebigschen Kühler nebst Vorlage, sowie einer Saugflasche, welche dazu dient, einen Teil der Dämpfe noch zurückzuhalten. Das Rührwerk wird durch die daneben befindliche Raabesche Turbine getrieben.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende:

Nachdem die Substanz im Nickeltiegel mit Wasser und Kalihydrat unter Vermeidung allzu hoher Temperaturen zusammengeschmolzen ist, wird der Tiegel auf den Dreifuſs gesetzt und mit dem gläsernen Aufsatz bedeckt. Gleichzeitig wird die Saugflasche mit Wasser und einigen Stückchen Eis beschickt, während die Vorlage mit einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) umgeben wird. Nun wird mit Hilfe einer Saugpumpe ein mäſsiger Luftstrom durchgeleitet, der sich nach der Anzahl der Blasen in der Saugflasche leicht regulieren läſst. Die Luft tritt zwischen dem Tiegel und dem gläsernen Aufsatze ein und nimmt die entstehenden Dämpfe mit durch

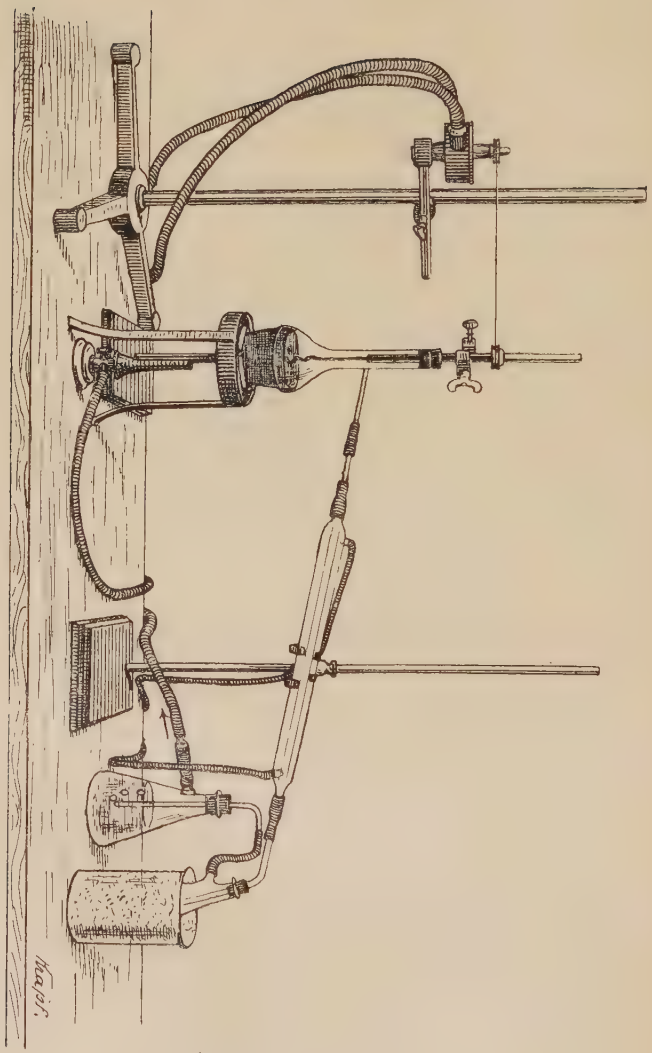

Fig. 2.

den Kühler, so dafs sie sich in der Vorlage und zum Teil auch in der Saugflasche als Oel ansammeln. Nachdem das Durchsaugen von Luft begonnen hat, heizt man unter dem Tiegel allmählich stärker und hält die ganze Mafse mit Hilfe des eisernen Rührwerkes stets in ruhigem Flufs, was speziell anfangs, da das Harz leicht Knollen bildet, einige Aufmerksamkeit erfordert. Durch Regulierung des Luftstromes einerseits und der Flamme andererseits mufs immer dafür gesorgt werden, dafs alle Dämpfe gut abgesogen werden und nicht zwischen Aufsatz und Tiegel herausdringen. Die Schmelze wurde anfangs mit 5 g Säure, 20—22 g Kalihydrat und 10 ccm Wasser ausgeführt; die flüchtigen Produkte abgesogen.

Bei einem weiteren Versuche, der mit 20 g eines von α-Harz befreiten Petrolätherextraktes angestellt wurde (mit 53 g Natronhydrat und 25 ccm Wasser) zeigte es sich, dafs diese Produkte mit den bei der Verschmelzung von reiner Säure erhaltenen vollkommen identisch waren. Der Verlauf der einzelnen Schmelzen gestaltet sich ungefähr folgendermafsen:

53 g Natronhydrat werden unter mäfsigem Erwärmen im Nickeltiegel mit 25 ccm Wasser gelöst nach Erkalten dieser Lösung 20 g Extrakt oder Säure zugegeben. Unter beständigem Durchleiten von Luft durch den Apparat, um die flüchtigen Produkte nach ihrer Entstehung abzusaugen, wird nun die Schmelze mäfsig erwärmt und gut durchgerührt.

Nach dem Verdampfen des Wassers beginnen die anfangs abgeschiedenen festen Harzklumpen dünnflüssig zu werden, so dafs die Masse leicht in Bewegung gehalten werden kann. Bei mäfsigem Feuer

und einem nicht zu starken Luftstrom werden die durch die Reaktion entbundenen Dämpfe durch den Kühler in das Sammelgefäfs geführt. Auch in der mit Eis gekühlten und mit Wasser gefüllten Flasche kondensieren sich noch beträchtliche Mengen hiervon. Da die anfangs übergehenden Dämpfe sehr leicht flüchtig sind, ist gute Kühlung (im Sammelgefäfs mit Kältemischung) dringend erforderlich. Je länger die Erhitzung fortdauert, desto schwerere Öle gehen über; die letzten Anteile besitzen grünlichgelbe Farbe. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so kann die Reaktion als beendet betrachtet werden, und die Schmelze im Tiegel besitzt dann entweder eine rein weifse, oder schwach graue Farbe.

Die Ausbeute an diesen Rohdestillaten beträgt ca. 10—12%.

Um die Untersuchung der Öle zu ermöglichen, wurden ca. 2 kg Extrakt (befreit von α-Harz) in Portionen von 20—25 g der oben beschriebenen Prozedur unterworfen. Das jeweilig abdestillierte Wasser wurde aus dem Kondensationsgefäfse abgehoben und immer wieder zur Schmelze verwendet. Die Öle wurden schliefslich zum Teil direkt, zum Teil durch Ausäthern und Verjagen des Äthers gesammelt und über Kali längere Zeit getrocknet. Die darauf erhaltene Menge betrug 218 g. Es gelang nicht, aus den Ölen eine gröfsere Fraktion innerhalb engerer Temperaturgrenzen zu erhalten.

Nach ihren Siedepunkten setzten sich die Öle der Menge nach zusammen, wie folgt:

I.	bis 80° . .	25,2 g	= 11,56%
II.	80—120° . .	12,0 g	= 5,51%
III.	120—160° . .	26,1 g	= 11,97%

IV. 160—200° . . 14,48 g = 7,57%
V. 200—260° . . 44,2 g = 20,28%
VI. 260—300° . . 55,3 g = 25,37%
VII. 300—360° . . 16,87 g = 7,74%
VIII. über 360° . . 19,61 g = 10,00%

Für die Zwecke der Analyse wurden nun folgende Fraktionierungen vorgenommen:

I. bis 107° V. 170—200°
II. 107—120° VI. 200—220°
III. 120—140° VII. 220—240°
IV. 140—170° VIII. 270—300°

Im Vakuum:

IX. bis 200° XI. 220—300°
X. 200—220° XII. Rückstand.

Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften sind:

I. und II. wasserhell, ätherisch riechend und leicht beweglich.

III. hellgelb, dickflüssiger als I.

IV.—VII. und IX. hellgelb und die mit höherem Siedepunkt dickflüssig.

VIII.—XI. hellgrün bis dunkelgrün mit einem Stich ins Gelbe.

Der Rückstand krystallisierte in feinen gebogenen Nädelchen; doch war die Menge desselben zu klein, um ihn näher zu charakterisieren.

Die einzelnen Fraktionen wurden nun der Elementaranalyse unterworfen. Die Resultate derselben seien in nachfolgender Tabelle (Seite 58) zusammengestellt.

Die sämtlichen Fraktionen gaben mit Ausnahme von I.—III. beim Versetzen ihrer Lösung in

Nr. der Fraktion	Siedepunkt	Angewandte Substanz g	CO_2 g	H_2O g	% C	H %	% O (Differenz)	Nr.
I	bis 107°	voraussichtlich noch Äther enthaltend, daher nicht analysiert.						1
II	107—120°							2
III	120—140°	0,2094	0,5959	0,2335	77,60	12,37	10,03	3
III	120—140°	0,1861	0,5244	0,2070	76,85	12,36	10,69	4
IV	140—170°	0,2068	0,6048	0,2195	79,74	11,11	9,15	5
V	170—200°	0,2520	0,7488	0,2642	81,03	11,63	7,34	6
VI	200—220°	0,2113	0,6336	0,2331	81,77	12,25	5,98	7
VI	200—220°	0,2312	0,6928	0,2573	81,69	12,38	5,93	8
VII	220—240°	0,2826	0,8461	0,2969	81.67	11,67	6,66	9
VII	220—240°	0,2023	0,6050	0,2107	81,56	11,57	6,87	10
VIII	270—300°	0,2144	0,6492	0,2190	82,60	11,34	6,06	11
IX	Vac. bis 200°	0,1657	0,5046	0,1746	82,98	11,70	5,32	12
X	Vac. 200—220°	0,2432	0,7356	0,2510	82,48	11,47	6,05	13
XI	Vac. bis 300°	0,2334	0,7116	0,2359	83,17	11,23	5,60	14
XI	Vac. bis 300°	0,2034	0,6215	0,2057	83,33	11,24	5,43	15

Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform eine rotviolette Färbung.

Beim Destillieren derselben über Natrium trat Wasserstoffentwicklung ein, das Natrium überzog sich mit einer roten Kruste und die Öle gingen mit viel reinerem Geruche über.

Die Fraktion VIII. gab mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung, die immer dunkler wurde, schliefslich braun, unter gleichzeitiger Entwicklung von SO_2.

Bei der Destillation der Öle wurde, nachdem dieselbe längere Zeit vollkommen ruhig verlief, plötzlich ein heftiges Stofsen beobachtet; die übergehenden Teile trübten sich und es stellte sich heraus, dafs diese Erscheinung durch plötzliches Auftreten von Wasser verursacht wurde.

Bei der dreimaligen Destillation der Fraktion VIII über Phosphorpentoxyd erlitt das Öl in seiner Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung insofern als der C-Gehalt stieg, der Sauerstoffgehalt aber sank.

	C	H	O
direkt	82,60	11,34	6,06
nach der Destillation	87,79	11,25	0,96
	87,47	11,38	1,15

Nach der Destillation gaben nämlich:

0,2294 g Öl: 0,7384 g CO_2 und 0,2323 g H_2O
0,2178 g Öl: 0,7058 g CO_2 und 0,2232 g H_2O.

Auch bei anderen Fraktionen wurde diese Operation ausgeführt und zwar mit dem gleichen Erfolge; es gaben nämlich:

	Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2O g	% C	% H	O (Diff.)
Fraktion 10	0,2000	0,6496	0,2163	87,70	12,02	0,28
Fraktion 11	0,2382	0,7684	0,2436	87,99	11,37	0,64
Fraktion 8	0,2436	0,7850	0,2541	87,88	11,58	0,54

Die sämtlichen hoch siedenden Fraktionen wurden nun, um den Sauerstoffgehalt völlig zum Verschwinden zu bringen, dreimal über Natrium und sodann noch achtmal über Phosphorpentoxyd destilliert, was stets eine Rotfärbung des Phosphorpentoxyds zur Folge hatte.

Es resultierte schiefslich eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensiv lauchartigem isoprenähnlichem Geruch. Ihr spezifisches Gewicht betrug bei 15^0 0,88402 und der Brechungsexponent (bei 20^0) 1,48669. Einen konstanten Siedepunkt zeigte diese Flüssigkeit nicht, was auf eine Polymerisation schliefsen läfst. Bei der Elementaranalyse wurden für diesen Körper folgende Zahlen erhalten:

	Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2O g	% C	% H	O
I	0,2283	0,7401	0,2435	88,39	11,85	—
II	0,1714	0,5539	0,1836	88,13	11,90	—

Es lag demnach ein Kohlenwasserstoff vor, welchem die einfachste Formel C_5H_8 zukommt. Die dieser Formel entsprechenden Zahlen sind:

$$C = 88{,}23\% \qquad H = 11{,}77\%.$$

Die oben erwähnte Wasserabspaltung einzelner Fraktionen bei der Destillation hat vielleicht darin

seinen Grund, dafs diese Fraktionen Hydrate des Kohlenwasserstoffes sind. So neigt speziell das Valerylen C_5H_8 sehr zu einer solchen Hydratisierung und Bouchardat[1]) erwähnt in seiner Arbeit speziell zwei derselben:

$$2\ C_5H_8 \cdot H_2O$$
$$3\ C_5H_8 \cdot H_2O$$

Die diesen Verbindungen zugehörige Elementarzusammensetzung wäre:

	% C	% H	% O
$2\,C_5H_8 \cdot H_2O$	77,92	11,69	10,39
$3\,C_5H_8 \cdot H_2O$	81,08	11,71	7,21

Es sind dies Zahlen, welche mit den Analysenwerten obiger Fraktionen recht gut übereinstimmen.

Greshoff erwähnt (S. 34) ein Öl, welches er durch trockene Destillation des Harzes erhalten hat. Er fand hierfür:

	% C	% H	% O
Rohdestillat . .	60,80	10,20	29,0
Über KOH gereinigt	67,12	11,86	21,02

Diese Öle scheinen also mit den oben angeführten keinerlei Beziehung zu haben, dagegen tritt eine solche hervor bei den Analysen des über Kali rektifizierten Hopfenöls, welches dann noch über Phosphorpentoxyd destilliert wurde. Greshoff konnte dabei ebenfalls die Rotfärbung des

[1]) Bulletin de la Société Chimique 1880, **33**, S. 24.

Phosphorpentoxyds und das Zusammenballen desselben beobachten. Die Analysen des auf diese Weise aus dem Hopfenöle gewonnenen Produktes ergaben:

$$C = 88{,}58\,\%\quad H = 11{,}30\,\%\quad O = 0{,}12\,\%.$$

Diese Zahlen kommen den für den Kohlenwasserstoff C_5H_8 bei der Kalischmelze der Lupulinsäure erhaltenen so aufserordentlich nahe, dafs man mit gutem Rechte eine Ähnlichkeit der beiden Kohlenwasserstoffe annehmen darf. Auch Greshoff spricht s. Zt. die Vermutung aus, dafs in dem Hopfenöle verschiedene Hydrate des Terpens C_5H_8 in einem Gemenge vorliegen. Ebenso erhielt Personne[1]), welcher Hopfenöl mit schmelzendem Kali behandelte, einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, resp. $C_{10}H_{16}$ und Valeriansäure. Auch Wagner[2]) beschreibt einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, den er durch Destillation von Hopfenöl über Chlorzink erhalten hat. Nachdem aber auch aus der Lupulinsäure diese Kohlenwasserstoffgemenge erhalten werden, ist hierdurch festgestellt, dafs die Lupulinsäure in einem gewissen Verhältnisse zum Hopfenöle steht und dafs auch sie, wie das Hopfenöl, ein Derivat eines Kohlenwasserstoffes C_5H_8 ist. Weitere Untersuchungen über die Natur desselben konnten wegen Mangels an Material nicht ausgeführt werden.

Einige Reaktionen der Öle wurden versucht, doch konnten dieselben aus dem gleichen Grunde nicht weiter verfolgt werden. So konnte konstatiert werden, dafs der Kohlenwasserstoff selbst

---

[1]) Comptes rendus 1854, S. 309.

[2]) Erdmanns Journal f. prakt. Chemie Band 58, S. 351.

ein Hydrochlorid, sowie ein öliges Nitroprodukt gab. Auch die Fraktion I gab ein Hydrochlorid. Fraktion VI gab mi Br. ein Bromderivat, das sich anscheinend beim Eingiefsen in Wasser nicht weiter verändert. Auch Fraktion IV gibt ein Bromderivat in Form eines rötlichen Öles.

Es wurde versucht, aus Fraktion V ein Nitrosat herzustellen, doch konnte hierbei kein krystallisierendes Produkt gewonnen werden.

Die Fraktionen IV und V wurden je mit Phenylhydrazin versetzt. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur trat bei V eine lebhafte Gasentwicklung ein. Das Gas bestand aus Stickstoff. Auch bei IV trat schliefslich das Gleiche ein; rascher erfolgte dies hierbei durch gelindes Erwärmen. Die Fraktion V, welche ursprünglich eine gelbe Farbe besitzt, wird beim Destillieren über Kali rot und verharzt. Der Geruch derselben ist dann ähnlich dem des Terpentinöls. Beide Fraktionen reduzieren in der Kälte bereits ammoniakalische Silberlösung.

Die sämtlichen Öle drehen die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nicht, im Gegensatze zu den von Personne aus dem Hopfenöle durch Verschmelzen mit Kali gewonnenen Körpern.

B. Die α-Säure

wurde zum erstenmale von Hayduck[1]) als Bestandteil des α-Harzes beobachtet. Derselbe erhielt dieses Harz durch Zersetzen seiner Bleiverbindung, welche er durch Fällen von alkoholischen Hopfenextraktlösungen mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewann. Sobald das α-Harz kalt gestellt wurde,

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1888 S. 938.

bildeten sich Krystalle, die in der zähen Masse langsam zu Boden sanken und schliefslich fast die ganze Harzmasse durchsetzten. Seyffert[1]), der die Versuche wiederholte und einige Eigenschaften des α-Harzes beschrieb, isolierte die Krystalle durch Behandlung des erstarrten Harzes mit eiskaltem Petroleum. Eine genauere Untersuchung dieser Krystalle verdanken wir C. J. Lintner und A. Bungener[2]) welche dieselben durch Behandlung mit eiskaltem Petroläther und Aufstreichen auf Gips als trockene, gelblichweifse, glitzernde Masse erhielten.

Sie teilen die Elementarzusammensetzung mit und konstatieren auf Grund derselben die totale Verschiedenheit der α-Säure gegenüber der Säure H. Bungeners.

Darstellung. Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach der von Hayduck angegebenen Methode. Die von der krystallisierten β-Säure befreiten Mutterlaugen (von der Darstellung der β-Säure) resp. Extrakte wurden nach Verjagen des Petroläthers mit 90proz. Äthylalkohol (400 g Extrakt auf 4 l Alkohol) behandelt, wodurch das Wachs ungelöst zurückblieb. Nachdem hiervon abfiltriert war, wurde das Filtrat mit einer 30proz. übersättigten, noch warmen alkoholischen Bleizuckerlösung (90 proz. Alkohol) versetzt so lange, bis kein gelber Niederschlag mehr ausfiel, was durch Abfiltrieren kleiner Proben immer kontrolliert wurde; auch ein Überschufs von Bleiacetat ist zu vermeiden, da das α-Harzbleisalz sich in überschüssiger Bleiacetatlösung

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1892, S. 50.
[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1891, Nr. 16, S. 357.

auflöst. Der gelbe Niederschlag, welcher aufserordentlich feinpulverig ist, wird auf einem glatten Filter (Papier Nr. 4 von Dr. Bender u. Hobein, München) gesammelt. Nach Verlauf von 24 Stunden ist dann die ganze Harzlösung entfernt, so dafs nun mit starkem Alkohol und schliefslich mit Äther gewaschen werden kann. Aus den Filtraten, welche verhältnismäfsig nur wenig brauchbares Harz enthalten, kann der Alkohol für weitere derartige Operationen wiedergewonnen werden. Um den Bleiniederschlag von dem ihm stets noch anhaftenden Harze zu befreien, ist wiederholtes Fällen und Auswaschen desselben erforderlich. Den bisher üblichen Methoden der Zersetzung desselben mittels Schwefelwasserstoff nach vorhergegangener Suspension in Äther oder Petroläther haftete der Übelstand an, dafs eine feine Verteilung des Niederschlages im Lösungsmittel nur schwer gelang, dafs daher auch die Zersetzung nicht vollkommen war.

Das Bleisulfid schlofs stets noch Teilchen des Niederschlages ein, welche man erst in Reaktion bringen konnte, indem man das Bleisulfid abfiltrierte, dann vom Filter nahm und abermals mit dem Lösungsmittel verrieb. Es wurde daher eine einfachere, raschere Zerlegung vermittelst Schwefelsäure in ätherischer Lösung ausgearbeitet, welche für die ersten Zerlegungen sehr gute Resultate gab. Für die Reindarstellung verdient nach der vierten Bleifällung die Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, da dadurch die braunen Substanzen besser entfernt werden, den Vorzug.

Konz. Schwefelsäure ist zwar im allgemeinen in Äther nicht löslich; immerhin ist es möglich,

dieselbe in ätherischer Lösung in Reaktion zu bringen; wenn man z. B. 1 g konz. Schwefelsäure tropfenweise unter Umschütteln und Abkühlen mit 10 ccm Äther versetzt, so erhält man schliefslich eine vollkommen klare Lösung, die sich aber auf weiteren Zusatz von Äther unter Abscheiden von Schwefelsäure trübte. Jene klare ätherische Lösung wurde nun weiterhin zur Zersetzung des Bleisalzes verwendet. Nach verschiedenen Analysen besitzt der gelbe Niederschlag einen Bleigehalt von 37,22 % Pb im Mittel, so dafs 100 T. Bleisalz 17,62 T. 100proz. Schwefelsäure zur Zersetzung erfordern. So wurden nun 500 g Bleisalz in 1000 ccm Äther nach vorherigem Zusammenreiben suspendiert und sodann eine klare Lösung von 87 g Schwefelsäure in 500 ccm Äther zugesetzt. Nach einigem Durchschütteln der ganzen Flüssigkeit ging die gelbe Farbe des Bleiniederschlages in weifs über, die überstehende Lösung war tief dunkelbraun und das gebildete Bleisulfat setzte sich so fest ab, dafs die Lösung des α-Harzes ganz gut hiervon abgegossen werden konnte. Nach Abdestillieren des Äthers resultierte das α-Harz. Durch diese eine Reaktion wurde die lästige und unvollkommene Zersetzung mittels Schwefelwasserstoff vermieden und dabei wurde nahezu die aus dem Bleisalze berechnete Ausbeute an α-Harz erreicht.

Sorfältig vermieden werden mufs ein Überschufs von Schwefelsäure; um diese Gefahr auszuschliefsen, schüttelt man event. die ätherische Lösung mit Bariumkarbonat. Nach der ersten Zersetzung zeigt das α-Harz noch braune Farbe und geringe Neigung zur Krystallisation. Man löst dasselbe daher wieder

in Alkohol und fällt mit der nun berechneten Menge Bleiacetat.

Diese wiederholten Fällungen und Zerlegungen mit Schwefelsäure können bis zum sechstenmale fortgesetzt werden. Bis dahin ist ein sichtbarer Erfolg wahrnehmbar. Das aus dem so gereinigten Materiale dargestellte Bleisalz wird nun in gut getrocknetem, fein gepulvertem Zustand in Äther suspendiert mit Schwefelwasserstoff noch einigemale zersetzt. Dadurch wird die Farbe des Harzes wesentlich heller (bis bernsteingelb) und damit nimmt das Krystallisationsvermögen wesentlich zu, so, dafs die ganze Masse sofort nach dem Eindampfen krystallinisch ohne jede harzige Beschaffenheit erstarrt. Leider aber hat diese letztere Behandlung mit H_2S eine nicht unbedeutende Einbufse an Material zur Folge, da die Zersetzung nur eine unvollkommene ist. Man mufs das gebildete Schwefelblei wiederholt vom Filter nehmen, in der Reibschale zerreiben, wieder in Äther suspendieren und Schwefelwasserstoff einleiten. Alle diese Operationen bringen Verluste an krystallisierendem Material mit sich. Obwohl die Masse am Ende vollkommen erstarrt, sind die Krystalle selbst nach 8—10maliger Fällung immer noch in eine gelbe Harzmasse eingebettet, von der sie durch kein gebräuchliches Lösungmittel befreit werden können. Alle Versuche in dieser Richtung ergaben ein negatives Resultalt. Auch Aufstreichen der ersten unreineren Produkte auf Thon oder Gips und darauffolgende Fällung der alkoholischen Lösung dieses Produktes führten nicht zum Ziel. Durchkneten oder Befeuchten mit Methylalkohol oder Petroläther von -20^0 hatten keinen Erfolg; ebenso

konnte auch durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol und sonstigen Lösungsmitteln kein krystallisierendes Material gewonnen werden. Auch die von Seyffert vorgeschlagene Behandlung mit eiskaltem Petroleum ergab kein günstigeres Resultat.

Alle weiteren Versuche über die α-Säure mufsten daher mit einem Material angestellt werden, welches durch wiederholte Fällung und Zersetzung gewonnen wurde, welches aber durch Umkrystallisieren nicht weiter gereinigt war. Der Schmelzpunkt der α-Säure lag bei 54—56° C., während ihn Lintner und A. Bungener für krystallisiertes Material zu 56° angeben. Sie ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, mit Ausnahme von Wasser, worin sie absolut unlöslich ist. Ihre alkoholische Lösung zeigt einen reinen, intensiv bitteren Geschmack.

100 ccm einer 0,5proz. Na_2CO_3-Lösung lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,35 g verharzter Säure. Hinsichtlich der Krystallform unterscheidet sich die α-Säure wesentlich von der β-Säure. Während die β-Säure in kleinen, büschelig verfilzten Nadeln oder langen Prismen krystallisiert, erfolgt dies bei der α-Säure in Form von kleinen wohlausgebildeten Rhomboederchen.

Nachstehende Figur läfst deutlich die Verschiedenheit der Krystalle der α-Säure von denen der β-Säure erkennen.

Wie die β-Säure, besitzt auch die α-Säure bei längerem Verweilen an der Luft (besonders bei Gegenwart von etwas Lösungsmittel) die Eigenschaft, zu verharzen, indem es dabei in ein gelbes Harz übergeht. Da es nicht möglich war, auf irgend einem Wege harzfreies, krystallisiertes Material zu erhalten,

wurde die Elementar-Zusammensetzung von einer Substanz ermittelt, wie sie durch zehnmalige Fällung mit Bleiacetat und Zersetzung des Bleisalzes gewonnen wurde. Das Material scheint ziemlich rein

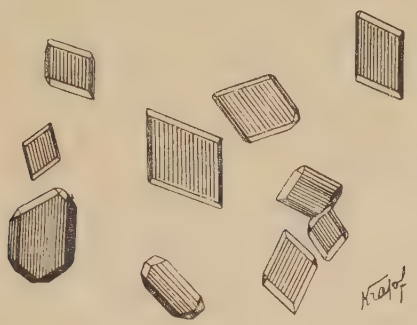

Fig. 3.

gewesen zu sein, da es nach Verdampfen des Petroläthers sofort krystallinisch erstarrte, ohne auch nur irgendwelche klebrige Beschaffenheit zu besitzen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2O g	% C	% H
0,2030	0,5124	0,1527	68,83	8,36
0,2294	0,5810	0,1732	69,07	8,39

Auch bei einem Material, welches vorher mit Methylalkohol bei -20^0 behandelt war, wurden ähnliche Zahlen erhalten. Mit den von Lintner und A. Bungener gefundenen Zahlen C = 69,03 % und H = 8,01 % stimmen diese Werte gut überein, so dafs man annehmen darf, dafs die Verharzung auf die

Zusammensetzung der α-Säure keinen nennenswerten Einflufs hat.

Die Molekulargewichtsbestimmung der α-Säure nach der Gefriermethode ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst. g	Lsgsm. C_6H_6 g	Depress. ° C.	Koncentr. %	M. G.
1,3215	25,3849	0,45	4,95	578
1,0825	35,1568	0,285	2,99	557

Es tritt auch hier wieder, wie bei der β-Säure, die Erscheinung der Association auf. Bei der Titration mit alkoholischem $\frac{N}{10}$ Alkali unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator wurden für das Äquivalentgewicht die Zahlen 345 und 337 erhalten. Im Hinblick auf das von Harzsubstanz nicht freie Material erscheinen weitere Schlüsse aus diesen Zahlen sowie die Aufstellung irgend einer Elementarformel nicht gerechtfertigt, weshalb hiervon Abstand genommen werden mufste.

In ihrem chemischen Verhalten ähnelt die α-Säure sehr der β-Säure, obwohl sie auch einige sehr charakteristische Unterschiede hiervon aufweist. Sie liefert in wässerigen Lösungen (mit Alkali neutralisiert) ebenfalls ätherlösliche Metallverbindungen, während sie in alkoholischer Lösung meist unlösliche Niederschläge gibt. Das Bleisalz, das zu ihrer Darstellung verwendet wird, weist einen Bleigehalt von 37,22 % Blei auf. Es ist dies ein gelber, sehr feinpulveriger Niederschlag, der absolut keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Seyffert will denselben durch Umkrystallisation aus Eisessig unter grofsen Verlusten

gereinigt haben; bei den angestellten Versuchen konnte keine derartige Beobachtung gemacht werden. Eine Zersetzung des Bleisalzes durch den heifsen Eisessig ist nicht ausgeschlossen.

Das Kupfersalz, welches durch Fällen des Natriumsalzes der Säure mit $CuSO_4$ gewonnen wurde, stellt ein äufserst voluminöses, schmutziggrünes Pulver dar, welches sich in Äther sehr leicht löst. Beim Eindunsten dieser Lösung im Vakuum scheidet sich kein unlösliches Kupfersalz ab, vielmehr resultiert eine smaragdgrüne, glasige Masse, welche einen Kupfergehalt von 13,97 % Cu aufweist. Da sich die einzelnen Salze für die Zwecke der Analyse nicht weiter reinigen lassen, mufste von einer weiteren Darstellung solcher Verbindungen abgesehen werden. Wie schon erwähnt, ist das Verhalten der α-Säure dem der β-Säure sehr ähnlich. So gelingt die Bromierung der α-Säure in eisessigsaurer Lösung ebenso gut wie bei der β-Säure. Es liegt also auch in der α-Säure eine ungesättigte Verbindung vor. Eine Analyse des Bromkörpers konnte leider nicht ausgeführt werden, da die Mengen desselben nicht ausreichten zur Gewinnung eines möglichst reinen, harzfreien Materials.

Wie die β-Säure, so wurde auch die α-Säure der Destillation mit Kalilauge im Dampfstrom unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde 1 g Säure mit 20 ccm Kalilauge (1 : 1) und 180 ccm Wasser versetzt und das Ganze so destilliert, dafs sich die Flüssigkeitsmenge nicht veränderte. Die anfangs trübe Lösung schäumte zuerst (weitaus stärker als bei der β-Säure) und wurde allmählich klar. Das Destillat besafs einen äufserst angenehmen Geruch

nach Hopfenöl. Nach einer Stunde wurde nun die Destillation so geleitet, dafs der Kolbeninhalt nur noch 50 ccm betrug. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis das Destillat keinen Geruch mehr besafs, was nach ca. 20stündigem Destillieren der Fall war. Das Destillat reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Nach jener Zeit wurde von der geringen harzigen Abscheidung im Destillationskolben abfiltriert und das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei erfolgte eine milchige Ausscheidung und der Geruch nach Fettsäuren trat dabei auf. Es wurde nun abermals längere Zeit im Dampfstrome destilliert, wobei harzige, schwach braun gefärbte Massen übergingen, welche unter dem Mikroskope deutlich krystallinische Struktur aufwiesen. Durch Filtration konnten dieselben vom Destillate getrennt werden. Freilich war die jedesmal erhaltene Menge so gering, dafs die Destillation mit Kalilauge und dann mit Schwefelsäure mit weiteren Portionen ausgeführt werden mufste. Aus 80 g α-Harz wurden so schliefslich ca. 2,3 g eines braunen Körpers erhalten. Durch Lösen in Methyl- (oder auch Äthyl-) Alkohol und Ausfällen mit geringen Mengen Wasser konnte er nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation fast weifs mit einem schwachen Stich ins Gelbliche erhalten werden. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft bald braun, und es ist nicht mehr möglich, aus derselben auf irgendwelche Weise krystallisiertes Material zu erhalten. Es tritt dabei völlige Verharzung ein. Versetzt man dagegen die alkoholischen Lösungen mit geringen Mengen Wasser, so tritt anfangs eine milchige Trübung ein, welche schliefslich unter Abscheidung kleiner, glänzender

Blättchen verschwindet. Die durch wiederholte Fällung (dreimal) mit Wasser gereinigte Substanz von sehr voluminöser Beschaffenheit ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2O g	%C	%H
0,1706	0,4580	0,1247	73,21	8,12
0,2000	0,5352	0,1468	72,98	8,15

Eine Lösung von 0,6627 g in 29,1675 g Benzol zeigte eine Gefrierpunktsdepression von 0,45° entsprechend einem Molekulargewicht von 259. Dem Körper würde vielleicht die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ zukommen, welcher verlangt:

$$C = 72{,}58\,\% \quad H = 8{,}06\,\% \quad \text{M. G. } 248.$$

Es war nicht möglich, den neu gebildeten Körper, welcher stark saure Eigenschaften hat, mit irgend einer bekannten Substanz zu identifizieren. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 84—85°. Die alkoholische Lösung derselben besitzt im Gegensatze zu der der α-Säure keinerlei bitteren Geschmack. Diese Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löst sie sich in Benzol, Chloroform, Methylalkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Aus einer Lösung in Benzol kann sie mittels Petroläther gefällt werden. Wenn man eine Spur der Säure in einigen Tropfen Chloroform löst, dann einige Tropfen Essigsäureanhydrid und einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusetzt und sehr gelinde erwärmt, so tritt eine starke Violettfärbung auf, — eine Erscheinung, welche weder die α-, noch die β-Säure zeigen. Beim Aufbewahren

an der Luft wird diese Säure allmählich braun, mifsfarbig und kann durch Alkohol und Wasser nicht mehr gereinigt werden. Die Aufbewahrung erfolgt daher am besten in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Lösung des Natriumsalzes dieser Säure gibt bei Gegenwart von überschüssigem Natriumkarbonat mit Kaliumpermanganat versetzt bei grofser Verdünnung eine sofortige Ausscheidung von Braunstein, was auf das Vorhandensein von doppelten Bindungen hinweist.

Mit der aus den Spaltungsprodukten des Hopfenbitters mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lupuliretinsäure, deren Bariumsalz Issleib analysiert hat, ist die obige Säure offenbar nicht identisch. Dieselbe verlangt für C = 66,55%, H = 7,11%.

Auch die α-Säure wurde analog der β-Säure mit schmelzendem Kali behandelt, wobei die entstandenen flüchtigen Produkte gesammelt wurden. Aus 130 g des Harzes wurden 8 g eines Gemenges wohlriechender Öle erhalten.

Eine Zerlegung in einzelne Fraktionen von charakteristischen Siedepunkten war nicht möglich; es wurde daher über K_2CO_3 destilliert, und folgende Produkte wurden getrennt aufgefangen:

I. bis 120°, II. 120—200°, III. 200—270°,
IV. 270—360°.

Hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Brom in Chloroform zeigten I und IV keine Reaktion, wohl aber trat bei II und III eine rotviolette Färbung ein. Die Analyse des Produktes II gab folgende Zahlen.

Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2H g	% C	% H	% O (Diff.)
0,1982	0,5740	0,2091	78,96	11,72	9,32
0,2189	0,6390	0,2322	79,32	11,78	8,90

Eine Analyse der übrigen Fraktionen konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Wie bei der β-Säure wurde nun zur Eliminierung des Sauerstoffes die Destillation der gesammelten Öle über P_2O_5 vorgenommen. Nach siebenmaliger Wiederholung dieser Operation wurden folgende Zahlen erhalten:

Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2O g	% C g	% H g	% O (Diff.)
0,1994	0,6376	0,2110	87,21	11,76	1,03
0,1848	0,5934	0,1967	87,42	11,82	0,76

Auch hier zeigt sich wieder die Sauerstoffabnahme durch die Einwirkung des Phosphorpentoxyd. Nach einer weiteren Destillation über Phosphorpentoxyd ergab die Analyse folgendes Resultat:

Angew. Subst. g	CO_2 g	H_2O g	% C	% H	% O (Diff.)
0,2130	0,6858	0,2236	87,81	11,67	0,52
0,1740	0,5678	0,1886	88,09	12,04	(—0,13)

Der Kohlenwasserstoff C_5H_8 verlangt

$$C = 88{,}23\,\%, \quad H = 11{,}76\,\%.$$

Die oben erhaltenen Zahlen kommen so nahe an die für C_5H_8 berechneten hin, dafs man auch

hier sagen kann: Bei der Behandlung des α-Harzes mit schmelzendem Alkali entstehen Öle, welche zu einem Kohlenwasserstoff C_5H_8 in Beziehung stehen. Hinsichtlich Geruch und seinen sonstigen physikalischen Eigenschaften besteht kein Unterschied zwischen dem aus der α- und dem aus der β-Säure erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich nun folgenderweise zusammenfassen:

1. Die Formel der Lupulinsäure ist nicht, wie H. Bungener angibt, $C_{50}H_{70}O_8$, sondern $C_{25}H_{36}O_4$. Demnach wäre die in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (3. Aufl., Bd. 2, S. 2110) übergegangene Formel $C_{50}H_{70}O_8$ dementsprechend zu berichtigen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs H. Bungeners Lupulinsäure und Lermers Bittersäure identisch sind.

2. Ferner zeigte es sich, dafs das von Vlaanderen durch Fällung alkoholischer Hopfenextraktlösungen mit Wasser gewonnene Harz ($C_{54}H_{35}O_{11} \cdot HO$ nach Vlaanderen) mit dem β-Harze identisch ist, wie dies sowohl aus den Analysen des Harzes selbst, sowie seiner Kupferverbindungen ersichtlich ist.

3. Bei der Oxydation der Lupulinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Valeriansäure.

4. Die Lupulinsäure gibt mit Jod in alkalischer Lösung eine Abspaltung von Jodoform, welche Reaktion nach Lieben im allgemeinen alle die Körper geben, welche Methoxyl in ihrem Molekül enthalten.

5. Die Lupulinsäure enthält mindestens zwei doppelte Bindungen, da sie in diesem Verhältnisse Brom addieren kann.

6. Bei der Hüblschen Jodadditionsmethode findet augenscheinlich auch Substitution statt.

7. Der saure Charakter der Lupulinsäure kann nicht von der Anwesenheit einer Karbohydroxylgruppe abhängig sein, denn:

a) die Säure läfst sich aus alkalischer Lösung unverändert mit Äther ausschütteln,

b) das Bromadditionsprodukt zeigt keinerlei sauren Charakter mehr.

Vielmehr sind die sauren Eigenschaften auf die Anwesenheit der doppelten Kohlenstoff-Bindungen zurückzuführen.

8. Auch der bittere Geschmack der Säure verschwindet mit der Bromanlagerung.

9. Die Lupulinsäure erweist sich als der Abkömmling eines olefinischen Terpens, da sie bei der Schmelze mit Kalihydrat und nachherigem Destillieren der dabei gewonnenen Öle über Phosphorpentoxyd einen Kohlenwasserstoff C_5H_8 liefert. Ein Zusammenhang mit der aromatischen Reihe konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen steht sie in naher Beziehung zum ätherischen Hopfenöle, welches nach den Untersuchungen von Chapman (Journal of the Fed. Institutes of Brewing 1898, Nr. 3, S. 224) ebenfalls aus Terpenen besteht.

10. Mit Rücksicht auf das Vorhandensein der Terpenabkömmlinge erscheint die gleichzeitige Anwesenheit von reichlichen Mengen Pentosanen als Hauptbestandteil der Drüsenhüllen nicht uninteressant insofern, als der Aufbau der C_5-Derivate in der Natur nebeneinander erfolgt.

11. Die Lupulinsäure bildet mit schwefliger Säure eine äufserst lockere Verbindung, die beim geringsten äufseren Einflusse schon wieder zerfällt.

12. Die α-Säure erweist sich ebenfalls als ein Derivat des gleichen Kohlenwasserstoffes C_5H_8 und steht mithin nicht nur mit der β-Säure, sondern auch mit dem Hopfenöle in gewisser Beziehung. Auch sind die Produkte, welche bei der Kalischmelze der α- und β-Säure erhalten wurden, in beiden Fällen, was Geruch und sonstige Eigenschaften betrifft, vollkommen gleich.

13. Die α-Säure liefert bei der Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure eine Säure, für welche die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ gefunden wurde.

14. Das Äquivalentgewicht der α-Säure ist offenbar wenig von dem der β-Säure verschieden, so dafs bei der Titration der Bitterstoffe im Hopfen nach Lintner (Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1898, S. 407) hierdurch kein wesentlicher Fehler entsteht.

15. Die α-Säure ist, wie die β-Säure, eine ungesättigte Verbindung.

16. Wenn die α-Säure bezüglich ihres chemischen Verhaltens vielfach grofse Übereinstimmung mit der β-Säure zeigt und augenscheinlich derselben Körperklasse angehört, so ist sie von dieser durch einige ihrer physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform) ihre Elementarzusammensetzung und die Bildung eines krystallisierenden Spaltungsproduktes bei der Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure doch wesentlich verschieden.